

Oxydationen und Ringschlüsse an aromatischen Oximen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Ulf Pindur
aus Bad Darkau

Marburg/Lahn 1974

Buch- und Offsetdruckerei Kombächer, Marburg

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 2. 12. 1974

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1974

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Unterhalt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke

Oxydationen und Ringschlüsse an aromatischen Oximen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Ulf Pindur

aus Bad Darkau

Marburg/Lahn 1974

Buch- und Offsetdruckerei Kombächer, Marburg

M e i n e n E l t e r n g e w i d m e t



Die vorliegende Arbeit entstand an
dem Institut für Pharmazeutische
Chemie und Lebensmittelchemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Bernard Unterhalt.

Für seine stets wohlwollende Hilfe
und großzügige Unterstützung möchte
ich Herrn Professor Dr. B. Unterhalt
herzlich danken.

Ebenfalls danke ich den Herren Pro-
fessoren Dr. Dr. h. c. H. Böhme und
Dr. K. Hartke für die Förderung
dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft
danke ich für Sachbeihilfen.

Inhaltsverzeichnis

A. Theoretischer Teil

	Seite
I. Einleitung	1
II.1.) Darstellung und Struktur einiger Aldoxime	4
a.) Aromatische Aldoxime	4
b.) Heteroaromatische Aldoxime	5
c.) Vinyloge Aldoxime	5
II.2.) Oxydation von aromatischen, heteroaromatischen und vinylogen Aldoximen mit Bleitetraacetat	11
a.) Aromatische Aldoxime	11
b.) Heteroaromatische Aldoxime	17
c.) Vinyloge Aldoxime	17
3.) Zersetzungsreaktion der Benzaldoximanhydrid- N-oxide	18
a.) in Kohlenstofftetrachlorid	18
b.) in der Schmelze	20
c.) bei der sauren Hydrolyse	23
d.) Massenspektrometrischer Zerfall	26
III. Struktur und Oxydationsprodukte α,β -unge- sättigter Ketoxime	28
III.1.) Ringschlüsse von Styryl-n-alkyl-ketoximen	28
a.) Styryl-n-alkyl-ketoxime	30
b.) Pentafluorphenyl-butenon-oxime, Pentafluor-styryl-phenyl-ketoxim	31 36

III.2.)	Oxydationsprodukte und Struktur von Naphthyl- alkenon-oximen und 1-(3-Thionaphthyl-)1- buten-3-on-oxim	37
a.)	Oxydation von Naphthyl-alkenon-oximen	37
b.)	Struktur von Naphthyl-alkenon-oximen	41
c.)	Oxydation von 1-(3-Thionaphthyl-)1- buten-3-on-oxim	47
III.3.)	Ringschlüsse von Styryl-isoalkyl-ketoximen	50
III.4.)	Ringschlüsse von Styryl-phenyl-ketoximen	56
III.5.)	Weitere Umsetzungen an Diazacyclopenta- dienon-N,N'-dioxiden	61
III.6.)	Zersetzung der Diazacyclopentadienon- N,N'-dioxide	62
III.7.)	Massenspektrometrischer Zerfall	68
IV.	Umsetzung von aktivierten Methylenverbin- dungen mit Distickstofftrioxid oder flüssigem Distickstofftetroxid	73
a.)	Dibenzylketon	73
b.)	Acetondicarbonsäureester	73
c.)	Bis-acetylaceton	78
V.	3,6-disubstituierte 4,5-Dioxo-4,5- dihydropyridazine	81
a.)	Darstellung der Oxalyl-Verbindungen	81
b.)	Oxydation der Oxalyl-Verbindungen	84
c.)	Zersetzungsreaktion	90
d.)	Oxydation von Oxalyl-diacetophenon mit konzentrierter Salpetersäure	91
	Zusammenfassung	93
	Literaturverzeichnis	202

B. Experimenteller Teil

Seite

Benzaldoxim <u>1a</u> , 4-Methyl-benzaldoxim <u>1b</u> , 4-Methoxy-benzaldoxim <u>1c</u> , 4-Isopropyl-benzaldoxim <u>1d</u> , 4-Fluor-benzaldoxim <u>1e</u> , 4-Chlor-benzaldoxim <u>1f</u> , 4-Brom-benzaldoxim <u>1g</u> , 4-Nitro-benzaldoxim <u>1h</u>	89-100
(E)-Furfur-aldoxim <u>3</u>	101
(Z)-Furfur-aldoxim <u>3</u>	102
(E)-Thiophen-aldoxim <u>2</u>	103
(Z)-Thiophen-aldoxim <u>2</u>	104
2-Furyl-acrolein-oxim <u>5a,b</u>	104
2-Thienyl-acrolein-oxim <u>6a,b</u>	105
Benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>9</u>	107
4-Methyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>10</u>	108
4-Methoxy-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>11</u>	108
4-Isopropyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>12</u>	109
4-Fluor-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>13</u>	109
4-Chlor-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>14</u>	110
4-Brom-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>15</u>	110
4-Nitro-benzaldoximanhydrid-N-oxid <u>16</u>	111
Furfur-aldoximanhydrid-N-oxid <u>17</u>	111
Thiophen-aldoximanhydrid-N-oxid <u>18</u>	112
Zimtalldoximanhydrid-N-oxid <u>19</u>	112
4-Methyl-zimtalldoximanhydrid-N-oxid <u>20</u>	113
4-Methoxy-zimtalldoximanhydrid-N-oxid <u>21</u>	113
2-Furyl-acrolein-oximanhydrid-N-oxid <u>22</u>	114
2-Thienyl-acrolein-oximanhydrid-N-oxid <u>23</u>	115
Zersetzungsreaktion der Benzaldoximanhydrid-N-oxide	115

	Seite
3-Phenyl-5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>28a</u>	124
3-Phenyl-5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>28b</u>	124
3-Phenyl-5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>29a</u>	124
3-Phenyl-5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>29b</u>	125
1-(Pentafluorphenyl-)1-buten-3-on <u>31a</u>	125
1-(4'-Äthoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on <u>31b</u>	126
1-(4'-Methoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on <u>31d</u>	126
1-(Pentafluorphenyl-)1-buten-3-on-oxim <u>32</u>	127
1-(4'-Äthoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on-oxim <u>33a</u>	128
1-(4'-Methoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on-oxim <u>33c</u>	129
Pentafluor-styryl-phenyl-keton <u>34</u>	130
Pentafluor-styryl-phenyl-ketoxim <u>35</u>	131
3-Pentafluorphenyl-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>36a</u>	131
3-Pentafluorphenyl-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>36b</u>	132
3-(Naphthyl-2-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>42a</u>	133
3-(Naphthyl-2-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>42b</u>	133
3-(Naphthyl-2-)5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>43a</u>	134
3-(Naphthyl-2-)5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>43b</u>	134
3-(Naphthyl-2-)5-propyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>44</u>	135
1-(2-Naphthyl-)1-buten-3-on <u>37a</u>	136

	Seite
1-(2-Naphthyl-)1-penten-3-on <u>37b</u>	136
1-(2-Naphthyl-)1-hexen-3-on <u>37c</u>	137
1-(1-Naphthyl-)1-buten-3-on <u>38a</u>	137
1-(1-Naphthyl-)1-penten-3-on <u>38b</u>	138
1-(1-Naphthyl-)1-hexen-3-on <u>38c</u>	138
1-(2-Naphthyl-)1-buten-3-on-oxim <u>39a</u>	139
1-(2-Naphthyl-)1-penten-3-on-oxim <u>39b</u>	140
1-(2-Naphthyl-)1-hexen-3-on-oxim <u>39c</u>	141
1-(1-Naphthyl-)1-buten-3-on-oxim <u>40a</u>	141
1-(1-Naphthyl-)1-penten-3-on-oxim <u>40b</u>	142
1-(1-Naphthyl-)1-hexen-3-on-oxim <u>40c</u>	143
β -(1-Naphthyl)-acrylsäuremethyramid <u>41b</u>	144
β -(2-Naphthyl)-acrylsäuremethyramid <u>41a</u>	145
3-(Thionaphthyl-3-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>46a</u>	146
3-(Thionaphthyl-3-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>46b</u>	147
1-(3-Thionaphthyl-)1-buten-3-on <u>45d</u>	148
1-(3-Thionaphthyl-)1-buten-3-on-oxim <u>45e</u>	149
5-Phenyl-2-methyl-4-penten-3-on-oxim <u>47a</u>	149
3-Phenyl-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>48</u>	150
5-(4'-Fluorphenyl-)2-methyl-4-penten-3-on	150
5-(4'-Fluorphenyl-)2-methyl-4-penten-3-on-oxim <u>47b</u>	151
3-(4'-Fluorphenyl-)5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>49</u>	152
3-(4'-Chlorphenyl-)5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>50</u>	152

	Seite
5-(2-Thienyl)-2-methyl-4-penten-3-on	153
5-(2-Thienyl)-2-methyl-4-penten-3-on-oxim <u>52a</u>	153
3-(2-Thienyl)-5-isopropyl-diazacyclopentadienon- N,N'-dioxid <u>53a</u>	154
5-(2-Thienyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on	155
5-(2-Thienyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on-oxim <u>52b</u>	155
3-(2-Thienyl)-5-tert.-butyl-diazacyclopentadienon- N,N'-dioxid <u>53b</u>	156
5-(2-Furyl)-2-methyl-4-penten-3-on-oxim <u>52c</u>	156
5-(2-Furyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on-oxim <u>52d</u>	157
1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten-1-on <u>54</u>	158
3-Phenyl-5-tert.-butyl-diazacyclopentadienon-N,N'- dioxid <u>51</u>	159
4'-Nitro-styryl-phenyl-ketoxim <u>55b</u>	160
Styryl-4'-nitrophenyl-ketoxim <u>55d</u>	160
3-(4'-Nitrophenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon- N,N'-dioxid <u>61a</u>	160
3-(4'-Nitrophenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon- N,N'-dioxid-oxim <u>61b</u>	161
3-(4'-Nitrophenyl)-5-(4'-methoxyphenyl)-diazacyclo- pentadienon-N,N'-dioxid <u>62a</u> und -oxim <u>62b</u>	161
4'-Chlor-styryl-phenyl-ketoxim <u>57b</u>	162
Styryl-4'-chlorphenyl-ketoxim <u>57d</u>	162
3-(4'-Chlorphenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon- N,N'-dioxid <u>63a</u>	163
3-(4'-Chlorphenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon- N,N'-dioxid-oxim <u>63b</u>	163
4'-Brom-styryl-4''-methylphenyl-ketoxim <u>58b</u>	164
3-(4'-Bromphenyl)-5-(4'-methylphenyl)-diazacyclopenta- dienon-N,N'-dioxid <u>64a</u>	164

	Seite
3-(4'-Bromphenyl)-5-(4'-methylphenyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>64b</u>	165
4'-Cyan-styryl-phenyl-ketoxim <u>59b</u>	165
Styryl-4'-cyanphenyl-ketoxim <u>59d</u>	165
3-(4'-Cyanphenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>65a</u>	166
3-(4'-Cyanphenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>65b</u>	166
2'-Methyl-styryl-2''-methylphenyl-keton <u>60a</u>	167
2'-Methyl-styryl-2''-methylphenyl-ketoxim <u>60b</u>	168
3-(2'-Methylphenyl)-5-(2'-methylphenyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>67</u>	168
3'-Methyl-styryl-3''-methylphenyl-keton <u>60c</u>	169
3'-Methyl-styryl-3''-methylphenyl-ketoxim <u>60d</u>	170
3-(3'-Methylphenyl)-5-(3'-methylphenyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>66b</u>	170
3-(3'-Methylphenyl)-5-(3'-methylphenyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>66a</u>	171
Styryl-thienyl-ketoxim <u>68a</u>	172
Thenyliden-acetophenon-oxim <u>68b</u>	172
3-(2-Thienyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>69a</u>	173
3-(2-Thienyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim <u>69b</u>	174
Zersetzung der Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide	174
Bis-(4-nitro-benzyl)-keton <u>70c</u>	176
3,5-Di-(methoxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>72a</u>	178
3,5-Di-(äthoxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>72b</u>	178

3,5-Di-(isopropoxyloxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>72c</u>	179
3,5-Di-(n-propoxyloxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>72d</u>	179
3,5-Di-(isobutyloxyloxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>72e</u>	180
3,5-Diacetyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid <u>74</u>	181
Oxalyl-diacetophenon <u>75a</u>	183
Oxalyl-di-4'-methylacetophenon <u>75b</u>	183
Oxalyl-di-2'-methylacetophenon <u>75c</u>	184
Oxalyl-di-4'-chloracetophenon <u>75d</u>	184
Oxalyl-di-4'-methoxyacetophenon <u>75e</u>	185
Oxalyl-di-acetothiophen <u>75f</u>	186
Oxalyl-di-4'-fluoracetophenon <u>75g</u>	186
Oxalyl-di-4'-bromacetophenon <u>75h</u>	187
Oxalyl-diaceton <u>76a</u>	187
Decan-3,5,6,8-tetron <u>76b</u>	187
1,6-Bis(2-methyl-1,4-dioxacyclohexyl)-1,3,4,6-tetraoxo-hexan <u>76c</u>	188
2,9-Dimethyl-decan-3,5,6,8-tetron <u>76f</u>	188
1,6-Di(cyclopropyl)-1,3,4,6-tetraoxo-hexan <u>76d</u>	189
1,6-Di(1-cyclohexenyl)-1,3,4,6-tetraoxo-hexan <u>76e</u>	189
3,6-Dibenzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>77</u>	190
3,6-Di(4'-methylbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>78</u>	191
3,6-Di(4'-methoxybenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>79</u>	191
3,6-Di(2'-methylbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>80</u>	192

3,6-Di(4'-fluorbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>81</u>	192
3,6-Di(4'-chlorbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>82</u>	193
3,6-Di(4'-brombenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>83</u>	193
3,6-Diacetothiophenyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>84</u>	194
3,6-Diacetyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>85</u>	195
3,6-Dipropionyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>86</u>	195
3,6-Di(1,4-dioxacyclohexyl-2-methyl-2-carbonyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin <u>87</u>	196
Dibenzoyl-furoxan <u>88b</u>	196
Isomerisierung α , β -ungesättigter Aldoxime	197

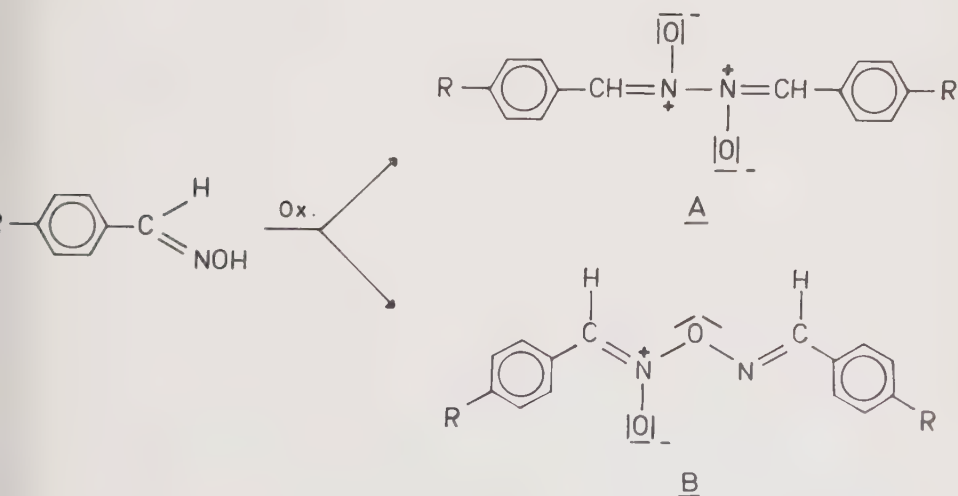
Theoretischer Teil

I.

Einleitung

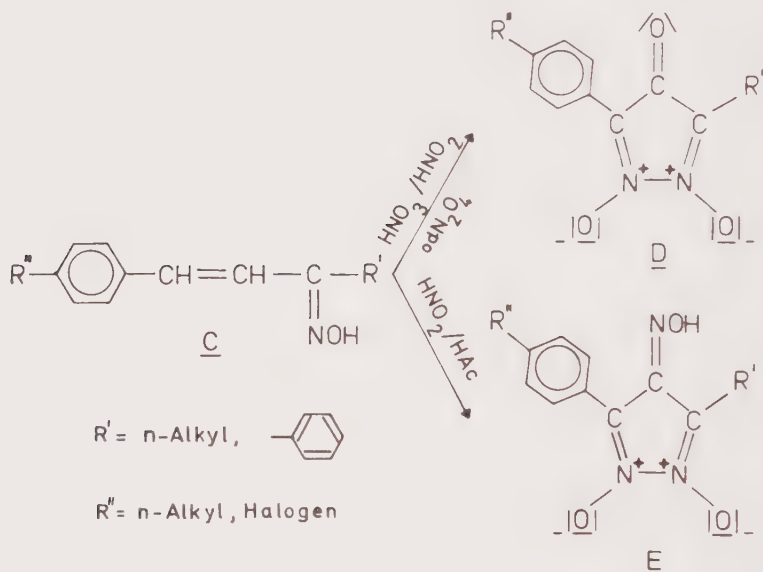
1.) Oxydationsreaktionen an aromatischen Aldoximen ⁺) unter Verwendung von Bleitetraacetat, Isoamylnitrit, nitrosen Gasen und anderen Oxydantien sind bereits von H. KROPP und R. LAMBECK ¹⁾, L. HORNER, L. HOCKENBERGER und W. KIRMSE ²⁾ sowie von G. JUST und K. DAHL ³⁾ beschrieben worden. Ungeklärt blieb dabei die Frage, ob den Umsetzungsprodukten die Azin-bis-N-oxid-Struktur A oder die Oximanhydrid-N-oxid-Struktur B zuzuordnen ist.

Um die fragliche Konstitution zu sichern, sollten einige aromatische und heteroaromatische sowie vinyloge Aldoxime mit Bleitetraacetat behandelt und die Oxydationsprodukte spektroskopisch untersucht werden.



⁺) Oxydationsreaktionen an aliphatischen Aldoximen sind von G. JUST und K. DAHL, Tetrahedron (London) 24, 5251 (1968), sowie D.C. IFFLAND und G.X. CRINER, Chem. and Ind. (London) 1956, 176, beschrieben worden.

2.) α, β -ungesättigte aromatische Ketoxime C lassen sich mit verdünnter Salpetersäure und Natriumnitrit, mit flüssigem Distickstofftetroxid oder mit Natriumnitrit und Eisessig in die Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide D bzw. deren Oxime E überführen (4,5,6,7,8).

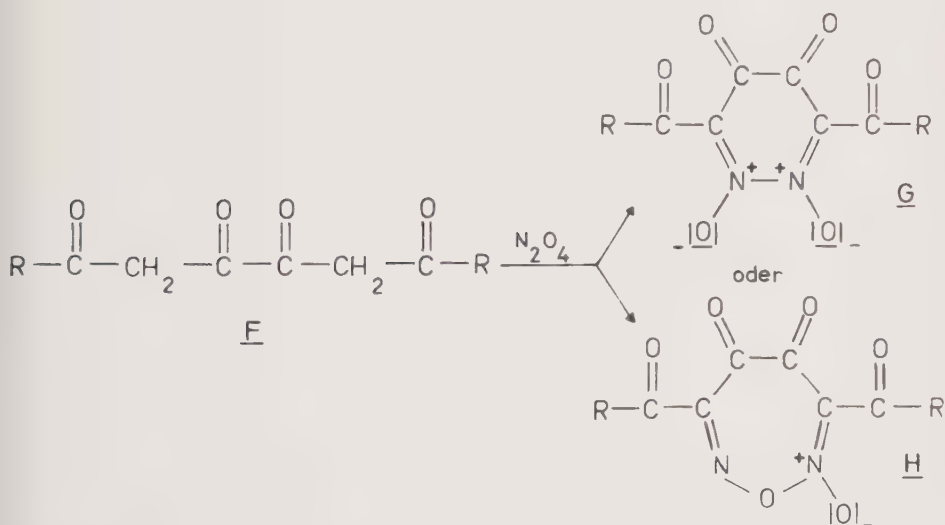


Nach der Absicherung der Struktur des 5-Ringsystems auf synthetischem und spektroskopischem Weg waren die Grenzen dieser Reaktion abzustecken bzw. die Bedingungen herauszufinden, unter denen D und E allein oder nebeneinander entstehen. Zudem sollte die in saurer Lösung beobachtete Zersetzung von D aufgeklärt werden.

3.) Es war zu untersuchen ob das 5-Ring-System D noch auf andere Weise, z.B. durch Einwirkung von N_2O_3 -haltiger Salpe-

tersäure oder flüssigem Distickstofftetroxid auf aktivierte Acetone aufzubauen ist.

4.) Behandelt man (1,3,4,6)-Tetraketone F, beispielsweise Oxalyl-diacetophenon ($R = \text{Phenyl}$) mit flüssigem Distickstofftetroxid, so sollte man entweder 3,6-Dibenzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-pyridazin-N,N'-dioxid (3,6-Dibenzoyl-diazacyclohexadien-4,5-dion-N,N'-dioxid) G oder 3,6-Dibenzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1-oxa-2,7-diazepin-2-N-oxid H gewinnen können, was näher zu untersuchen war.

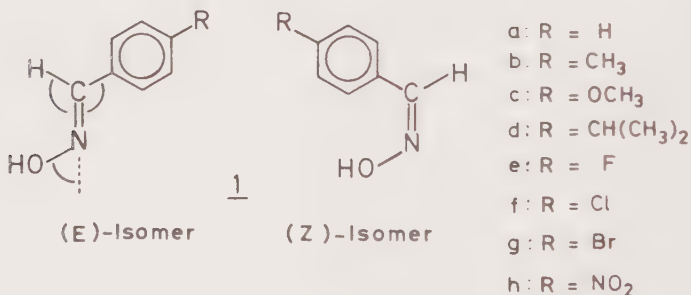


II.

1.) Darstellung und Struktur einiger Aldoxime

a.) Aromatische Aldoxime

Es ist hinreichend bekannt, daß Carbonylverbindungen bei der Reaktion mit Hydroxylamin unter optimalen pH-Bedingungen Oxime liefern. Dabei erhält man durch Ausbildung der C=N-Doppelbindung geometrische Isomere, was am Beispiel 1 gezeigt wird.

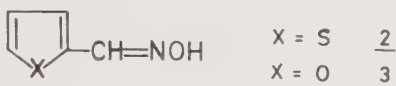


Bei den (E)-Benzaldoximen sind ehemaliger Aldehydwasserstoff und OH-Gruppe benachbart, bei den (Z)-Isomeren OH-Gruppe und aromatischer Rest ⁹⁾.

Ich stellte zunächst Benzaldoxim und einige substituierte Benzaldoxime dar ¹⁰⁾ und erkannte durch DC und ¹H-NMR-Spektroskopie, daß Gemische entstanden waren, die bevorzugt das (E)-Isomer enthielten, welches ich rein abzutrennen war ¹¹⁾. Die (Z)-Form konnte ich ebenfalls durch DC isolieren. Sie wurde jedoch in besserer Ausbeute über das Oxim-hydrochlorid erhalten ¹²⁾.

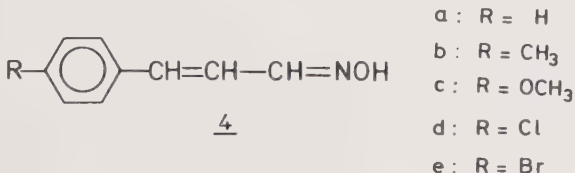
b.) Heteroaromatische Aldoxime

(E)-Thiophen-aldoxim 2 konnte ich nach A.J. VOGEL ¹⁰⁾, das (Z)-Isomer nach G.M. ZVILICHOVSKY ¹²⁾ über das Oximhydrochlorid in guter Ausbeute darstellen. Zur Gewinnung der beiden isomeren Furfur-aldoxime 3 arbeitete ich die von H. GOLDSCHMIDT und E. ZANOLI ¹³⁾ angegebene Vorschrift nach. Durch DC und ¹H-NMR-Spektroskopie waren (E)- und (Z)-Isomer eindeutig zu erkennen. Dabei stellte sich heraus, daß H. GOLDSCHMIDT und E. ZANOLI die umgekehrte Zuordnung getroffen hatten.



c.) Vinyloge Aldoxime

Zur Darstellung von substituierten Zimtaldoximen 4 übernahm ich die Vorschrift von B. UNTERHALT ¹⁴⁾. Er konnte die Struktur oben genannter Zimtaldoxime klären und ihre Isomerisierung beobachten.



Mich interessierten besonders die isomeren 2-Furyl- und 2-Thienyl-acrolein-oxime 5a,b, 6a,b, die ich mit dem Fließmittel Benzol/Essigester gut trennen konnte ¹⁵⁾. In Analogie

zu den Zimtaldoximen besitzen die (E)-Formen einen größeren RF-Wert, und ihre UV-Maxima liegen in Methanol kürzerwellig als die der (Z)-Formen ^{16,17)} (Abb. 1).

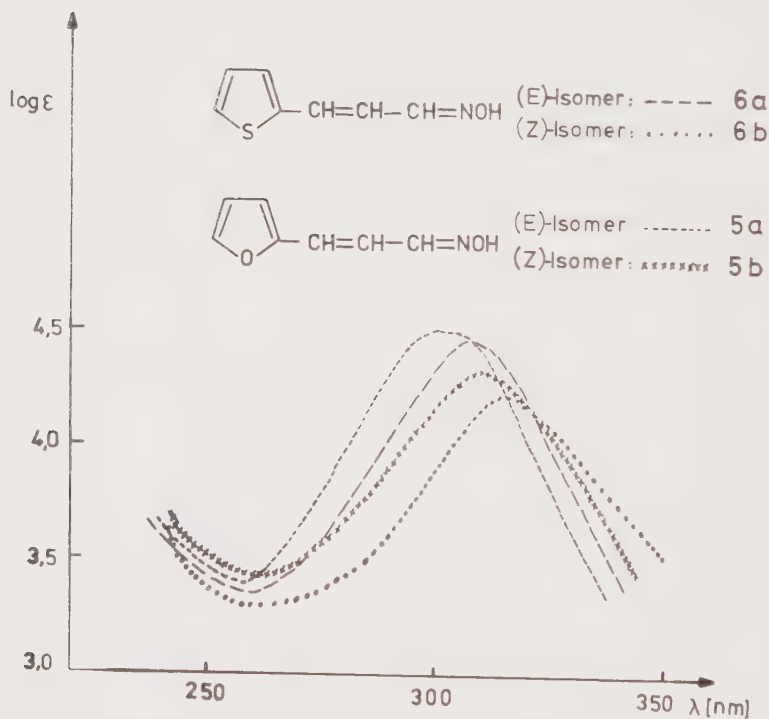


Abb. 1 : UV-Spektrum von 5 und 6 in Methanol

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 2) in DMSO-d₆ zeigt die (E)-Form von 5a das Signal des ursprünglichen Aldehydprotons als Triplet bei $\delta = 7,88$ ppm ($J = 5$ Hz). Die magnetisch äquivalenten Vinylprotonen sind zum Dublett bei $\delta = 6,68$ ppm ($J = 5$ Hz)

aufgespalten. Analoge Beobachtungen sind bei den (E)-Isomeren der Zimtaldoxime gemacht worden ¹⁴⁾.

Das Oximproton liegt bei $\delta = 11,08$ ppm. Die beiden Furanprotonen in Ringstellung 3 und 4 bilden ein Singulett bei $\delta = 6,52$ ppm: das Proton am C₅ des Furanringes zeigt ein Singulett bei $\delta = 7,62$ ppm.

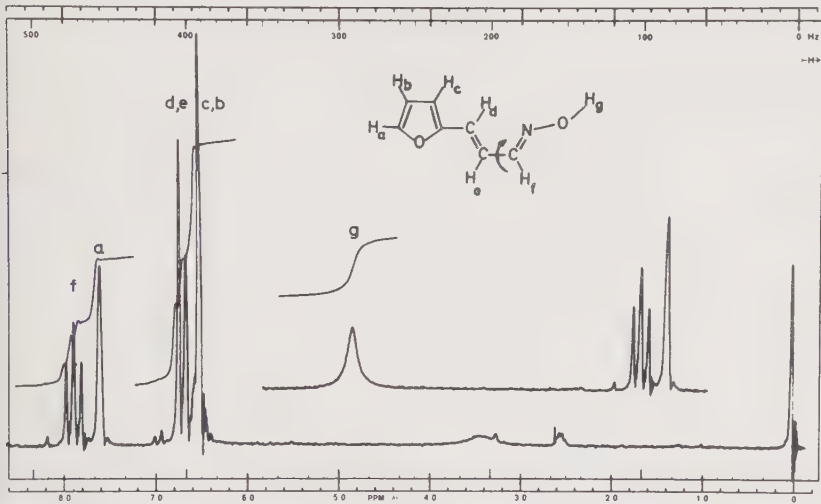


Abb. 2 : ¹H-NMR-Spektrum von (E)-2-Furylacrolein-oxim in DMSO-d₆ ⁺)

Beim (Z)-Isomer findet man im ¹H-NMR-Spektrum das Proton am C₅(H_a Abb. 3) des Furan-Ringes bei $\delta = 7,76$ ppm. Die anderen Furan-Protonen (H_b, H_c) bilden ein Multipllett mit dem Schwerpunkt bei $\delta = 6,6$ ppm. Der ehemalige Aldehydwasserstoff

⁺) Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit TMS als innerem Standard vermessen. Die in ppm angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala.

sollte im Bereich von $\delta = 7,3$ ppm liegen. Die Zuordnung der Vinylprotonen könnte in Anlehnung an das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (Z)-1-(Furyl-2)-1-penten-3-on-oxim²⁷⁾ getroffen werden: die Vinylwasserstoffe bilden hier zwei Dubletts mit den Schwerpunkten bei $\delta = 6,75$ ppm (H_α) und $\delta = 7,25$ ppm (H_β). Das würde bedeuten, daß für 5b die Schwerpunkte der Vinylprotonen bei ca. $\delta = 6,8$ ppm (H_α) und $\delta = 7,20$ ppm (H_β) liegen sollten. Eine exakte Zuordnung war jedoch infolge unübersichtlicher Aufspaltung nicht durchführbar (Vgl. Ausschnittsspektrum).

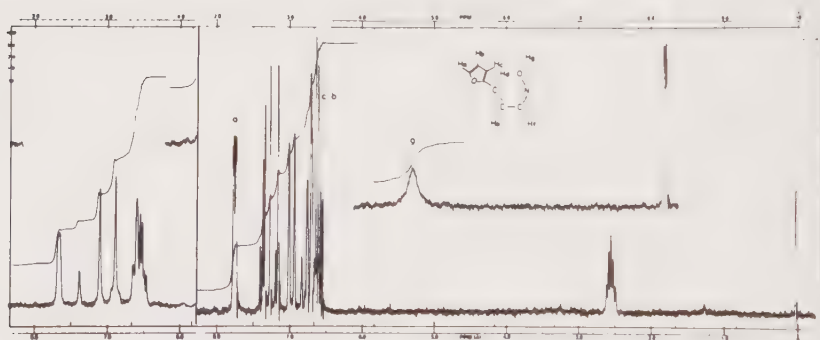


Abb. 3 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (Z)-Furylacrolein-oxim in DMSO-d_6

Ausschnitt: (Z)-1-(Furyl-2)-1-penten-3-on-oxim in DMSO-d_6

Beim 2-Thienylacrolein-oxim 6a,b liegen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnliche Verhältnisse vor. Allerdings sind bei der (E)-Form (Abb. 4) die α -Vinylprotonen durch Kopplung ($J = 8$ Hz) mit dem ehemaligen Aldehydwasserstoff in zwei Dubletts bei $\delta = 6,47$ ppm und $\delta = 6,75$ ppm ($J = 16$ Hz) aufgespalten.

Für den β -Vinylwasserstoff erscheint ein Dublett bei $\delta = 7,10$ ppm ($J = 16$ Hz), welches von den Thiophenprotonen (H_c , H_b) überlagert ist.

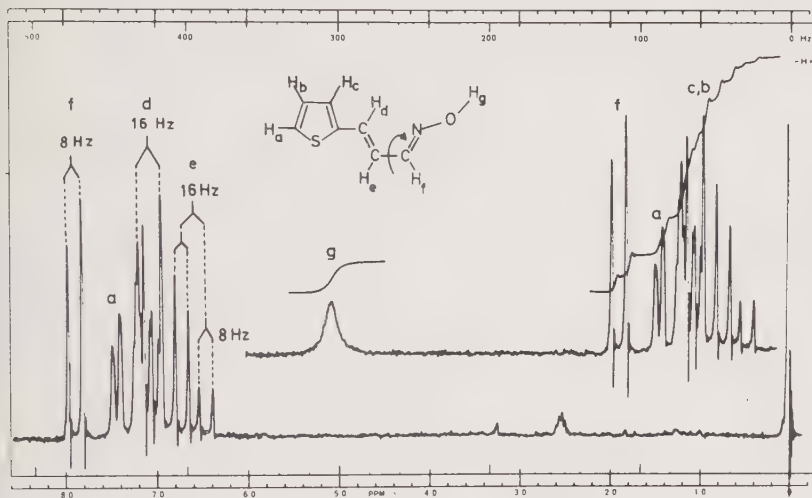


Abb. 4 : ^1H -NMR-Spektrum von (E)-Thienylacrolein-oxim in DMSO-d_6

Beim (Z)-Isomer (Abb. 5) fallen der ehemalige aldehydische Wasserstoff sowie die Thiophenprotonen am C_3 und C_4 und die vinylischen Protonen zu einem Multiplett bei $\delta = 7,20$ ppm zusammen.

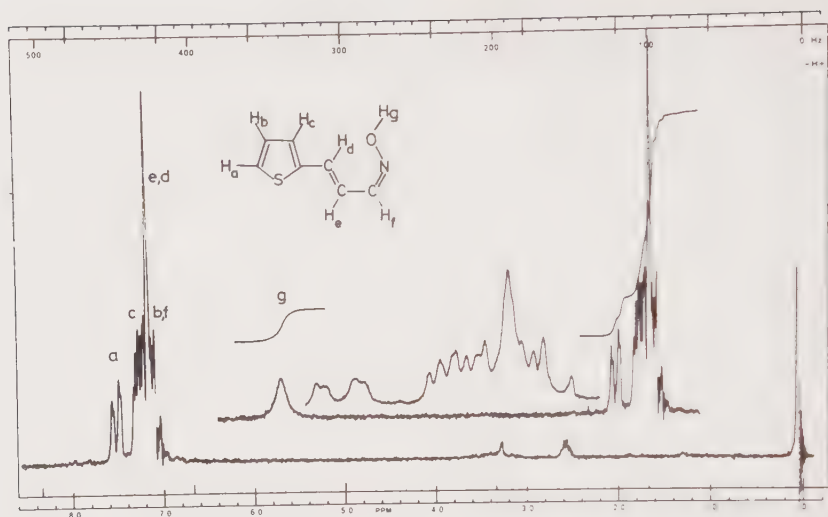


Abb. 5 : ^1H -NMR-Spektrum von (Z)-2-Thienylacrolein-oxim in DMSO-d_6

Versetzt man eine Lösung von (Z)-2-Furylacrolein-oxim oder (Z)-2-Thienylacrolein-oxim in DMSO-d_6 mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure, so kann eine Isomerisierung zur (E)-Form bis zur Gleichgewichtseinstellung ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden (s. präp. Teil) ¹⁴⁾. Eine zeitabhängige UV-Messung von (Z)-2-Thienylacrolein-oxim in den Maxima der (E)- und (Z)-Form unter Zusatz von Trifluoressigsäure führt ebenfalls zu einer Gleichgewichtseinstellung, welche nach ca. 50 min erreicht wird (Abb. 6). In einem Konzentrations-Zeit-Diagramm ergeben sich z.B. bei Verbindung 6 zwei Kurven ((E)- und (Z)-Form), die nach 50 min parallel zur Abszisse verlaufen. Die Konstante $C_{(E)} : C_{(Z)}$ beträgt 1,25 (55,6 % (E)- und 44,4 % (Z)-Isomer.

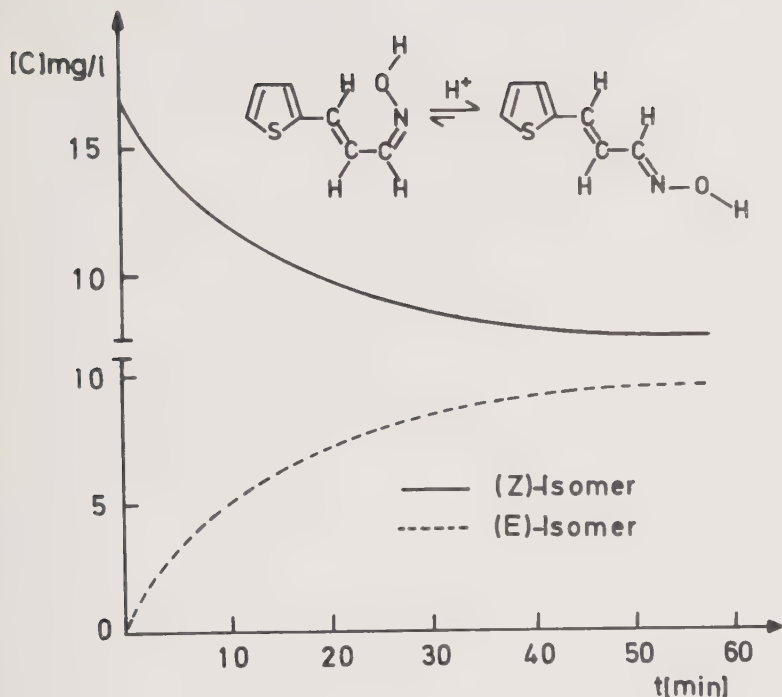


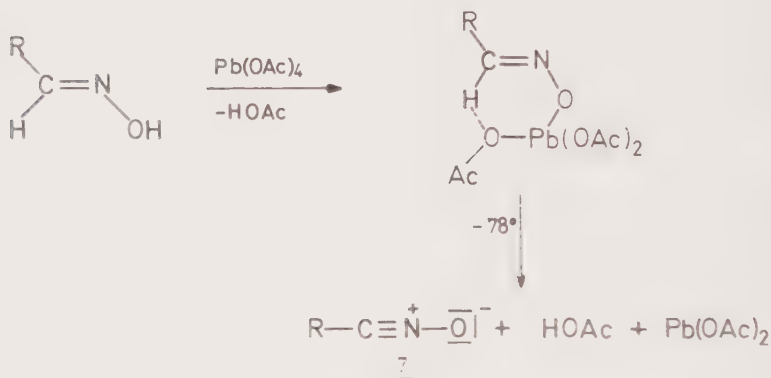
Abb. 6 : Konzentrations-Zeit-Diagramm von 2-Thienylacrolein-oxim. (Z)-2-Thienylacrolein-oxim wurde unter Zusatz von Trifluoressigsäure bei 40° isomerisiert. Obere Kurve gemessen, untere Kurve berechnet.

2.) Oxydation von aromatischen, heteroaromatischen und vinylogenen Aldoximen mit Bleitetraacetat

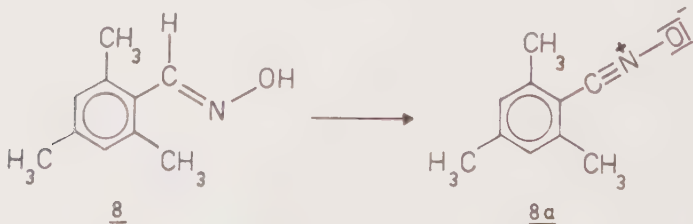
a.) Aromatische Aldoxime

Wie ich bereits andeutete, lassen sich aromatische Aldoxime mit verschiedenen Oxydationsmitteln in A oder B umwandeln (s.S.1).

Mich interessierte ihre Reaktion mit gepulvertem Bleitetraacetat, das u.a. (E)-Aldoxime bei tiefen Temperaturen (-78°) in Nitriloxide 7 überführt³⁾. Die Ausbeute an Nitriloxiden



nimmt mit steigender Temperatur schnell ab und nur dann, wenn der Substituent sterisch anspruchsvoll ist (s. 8), kann man sie bei Raumtemperatur isolieren ³). Bei 0 - 5° hingegen entstehen mit aromatischen (E)- oder (Z)-Aldoximen Verbindungen, denen die Alternativ-Strukturen A oder B (S. 1) zukommen.



Um diese Frage zu klären, ließ ich in Analogie zu L. HORNER und H. KROPF ¹⁾ Bleitetraacetat in ätherischer Lösung zunächst auf (E)- und (Z)-Benzaldoxim bzw. auf das (E)/(Z)-Gemisch einwirken und erhielt in allen Fällen eine Substanz, die sich beim

Stehenlassen an der Luft allmählich zu Benzonitril und anderen Produkten zersetzte. Wegen der sehr schlechten Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln war es nicht möglich, ^1H -NMR-Spektren aufzunehmen. Lediglich ein IR-Spektrum konnte zur näheren Charakterisierung herangezogen werden. Vergleicht man dies mit den bekannten Spektren von Diarylfuroxanen, so läßt sich eine weitgehende Übereinstimmung erkennen ^{1,18)} (Abb. 7). Eine Bande im Bereich von $1584 - 1575\text{ cm}^{-1}$ ist der

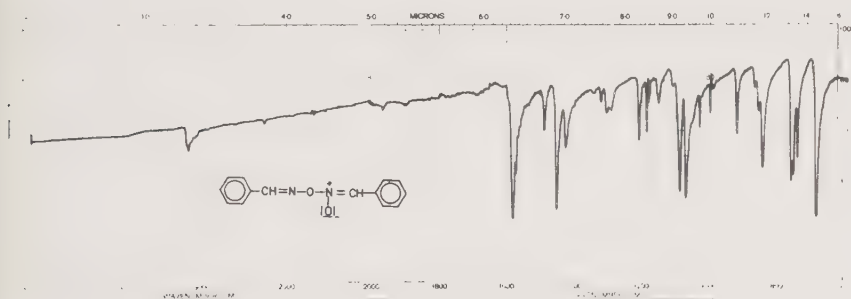


Abb. 7 : IR-Spektrum von Benzaldoximanhydrid-N-oxid 9
(KBr-Tablette)

C=N-Bindung zuzuordnen. Ein Vergleich mit den IR-Spektren der Furoxane zeigt, daß es sich um eine -C=N-O-Gruppierung handeln muß ¹⁹⁾. Eine starke Bande von 9 bei 1455 cm^{-1} sollte der $\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$ -Gruppierung zugeordnet werden, wobei Überlagerungen mit aromatischen Banden nicht auszuschließen sind. Zwei weitere Banden bei 1089 und 1071 cm^{-1} sind der Gesamtgerüstschwingung zuzuschreiben.

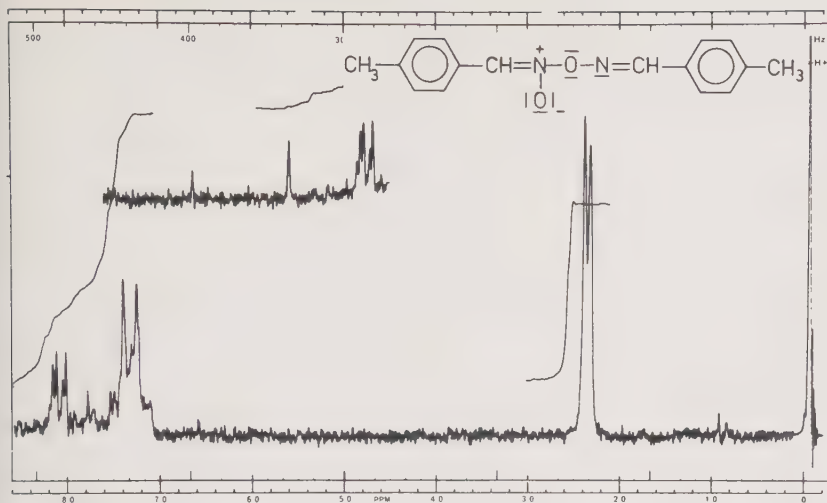


Abb. 8 : ^1H -NMR-Spektrum von p-Methyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid **10** in CDCl_3

11 findet man für die Methoxy-Gruppe 2 Singulets bei $\delta = 3,88$ und $\delta = 3,92$ ppm (Abb. 9). Die Nichtäquivalenz der Methyl-, Methoxy- und der Isopropyl-Gruppen, die in Hexachlorbutadien auch bei höherer Temperatur (bis etwa 180° gemessen) zu beobachten ist, schließt die Anwesenheit der symmetrischen Struktur **A** aus. Darüberhinaus entsprechen jeweils die bei höherem Feld liegenden Peaks den Signalen der in die Reaktion eingesetzten Aldoxime, wodurch zusätzlich die unsymmetrische Struktur erhärtet wird.

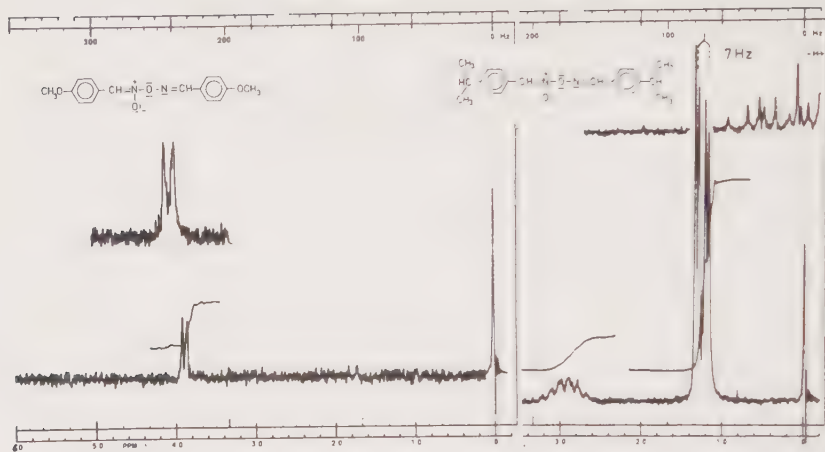
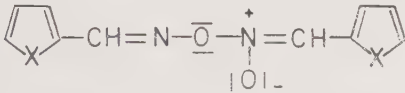


Abb. 9 : ^1H -NMR-Spektrum von p-Methoxy-benzaldoximanhydrid-N-oxid 11 (Ausschnitt) und p-Isopropyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid 12 (Ausschnitt) in CDCl_3

Bei dem Versuch, gemischt substituierte Benzaldoximanhydrid-N-oxide darzustellen, setzte ich u.a. je 0,5 Mol p-Methoxy-benzaldoxim 1c und p-Isopropyl-benzaldoxim 1d mit Bleitetraacetat um. Ich isolierte ein kristallines Gemisch, welches durch ^1H -NMR-Spektroskopie annähernd bestimmt werden konnte. Es waren die Oxydationsprodukte von 1c und 1d neben vermutlich gemischt substituierten Produkten entstanden. Eine Trennung war auf Grund der leichten Zersetzlichkeit sowohl beim Umkristallisieren als auch beim Chromatographieren nicht möglich.

b.) Oxydation heteroaromatischer Aldoxime

Bei der Oxydation der reinen (E)- und (Z)-Formen von Furfur- und Thiophen-aldoxim wurden ebenfalls einheitliche Oxydationsprodukte isoliert. Zur näheren Charakterisierung konnten nur die IR-Spektren herangezogen werden, da die heteroaromatischen Aldoximanhydrid-N-oxide in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind (Tab. 2).

						
Verb.	X	Schmp.(°)	Ausbeute %	charak. I.R.-Banden in $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		
				-C=N-O	-O-N ⁺ =O	$\begin{smallmatrix} \parallel & \parallel \\ \text{N} & \text{O} & \text{N}^+ & \text{O} \end{smallmatrix}$
<u>17</u>	O	133-134	25	1595 1555	1474	1035 1065
<u>18</u>	S	145-147	30	1565	1494	1060 1050

Tab. 2 : Heteroaromatische Aldoximanhydrid-N-oxide

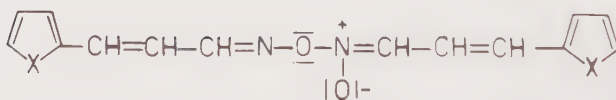
c.) Oxydation vinyloger Aldoxime

Zimtaldoxim und einige p-substituierte Zimtaldoxime 4a-c sowie 2-Furylacrolein-oxim 5 und 2-Thienylacrolein-oxim 6 ließen sich mit Bleitetraacetat glatt oxydieren. Auch hierbei isolierte ich aus den reinen Isomeren einheitliche Aldoximanhydrid-N-oxide 19-23, die lediglich IR-spektroskopisch zu charakterisieren waren (Tab. 3).

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{O}^--\text{N}^+=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ O				
Verb.	R	Schmp.(°)	Ausbeute %	charakt. I.R.-Banden in $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
				$\begin{matrix} \bullet & \bullet & & \bullet \\ \text{C}=\text{N}-\text{O} & \text{O}-\text{N}=\text{O} & -\text{N}-\text{O} & \text{N}=\text{O} \end{matrix}$
<u>19</u>	H	130-132	15	1602 1520 1394 1070 1048
<u>20</u>	CH ₃	123-125	12	1595 1505 1395 1055 1530 980
<u>21</u>	OCH ₃	128-130	11	1599 1505 1399 1052 1025

* mit Arom-Bande überlagert

Tab. 3 : Zimtaldoximanhydrid-N-oxide



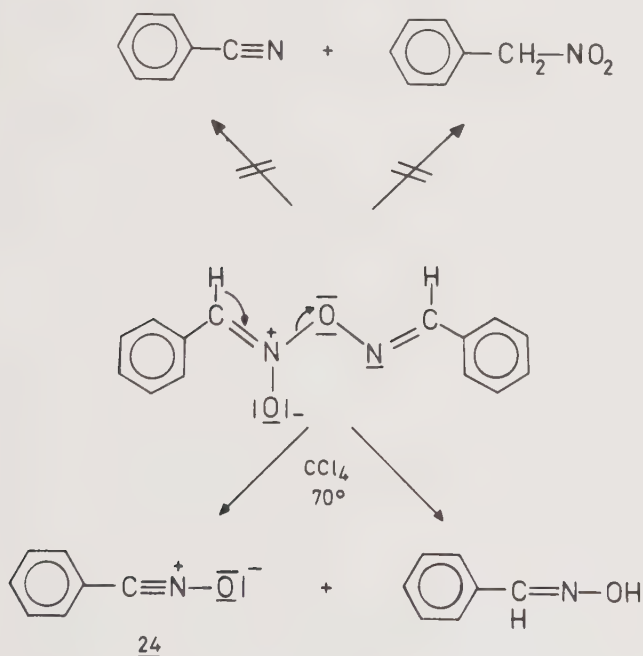
X = O 22

X = S 23

3.) Zersetzungsreaktion der Benzaldoximanhydrid-N-oxide

a.) Wie bereits gesagt, sind einige der gewonnenen Oxydationsprodukte instabil. Läßt man z.B. Benzaldoximanhydrid-N-oxid 9 ca. 2-3 Wochen lang bei Raumtemperatur offen stehen, so verwandelt es sich in einen braungelben Film, der den Geruch nach Benzonitril zeigt. Erhitze ich 500 mg Benzaldoximanhydrid-N-oxid 9 in 5 ml Kohlenstofftetrachlorid 5 min lang

im Wasserbad bei 70°, so zerfiel die Substanz in Benzonitril-oxid 24 und Benzaldoxim. Durch IR-spektroskopische Analyse und Vergleich mit authentischem Material ^{20,21)} konnte ich die Zersetzungsprodukte eindeutig identifizieren. Danach sollte die Spaltungsreaktion in Kohlenstofftetrachlorid bei 70° folgendermaßen verlaufen, wobei die Deprotonierung intra- oder intermolekular erfolgen könnte (Schema 1):



Schema 1

Ein anderer möglicher Verlauf der Zersetzung, der Benzonitril und Phenylnitromethan liefern sollte, war nicht festzustellen.

b.) Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte fällt auf, daß 9 und auch die anderen Oxydationsprodukte mit Ausnahme des p-Chlor- und p-Nitro-produktes unter spontaner Gasentwicklung in klare gelb-braune Flüssigkeiten übergehen. So erhitze ich 9 vorsichtig bis zum Schmelzpunkt und fand bei der IR-Analyse Benzonitriloxid, Benzonitril, Benzaldehyd und Benzaldoxim (Abb. 10). Eine Benzonitriloxid-Bande ist bei 2290 cm^{-1} und eine Benzonitril-Bande bei 2220 cm^{-1} zu finden. Eine gebundene OH-Valenzschwingung bei 3210 cm^{-1} und eine hier zwar verdeckte N-O-Streckschwingung bei ungefähr 950 cm^{-1} ist dem Benzaldoxim zuzuordnen. Eine Carbonyl-Bande bei 1700 cm^{-1} läßt vermuten, daß hier auch noch Benzaldehyd vorhanden ist.

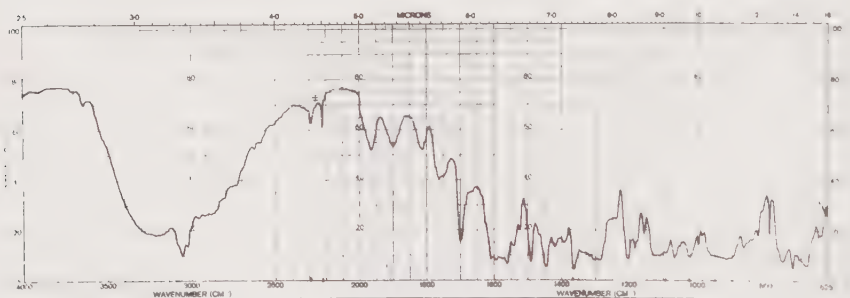


Abb. 10 : IR-Spektrum der Schmelze von Benzaldoxim-anhydrid-N-oxid 9 (Film)

Eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Schmelze bestätigte teilweise diese Zersetzung. Im Bereich von $\delta = 7,2$ und $\delta = 8,36\text{ ppm}$ befinden sich die aromatischen Protonen, das Aldehydproton des Benzaldehyds ist bei $\delta = 9,95\text{ ppm}$

registriert, das ehemalige Aldehydproton des Benzaldoxims liegt bei $\delta = 8,16$ ppm unter dem Aromatenmultiplett. Das Oxim-Proton ist bei $\delta = 10,40$ ppm schwach angedeutet (Abb. 11).

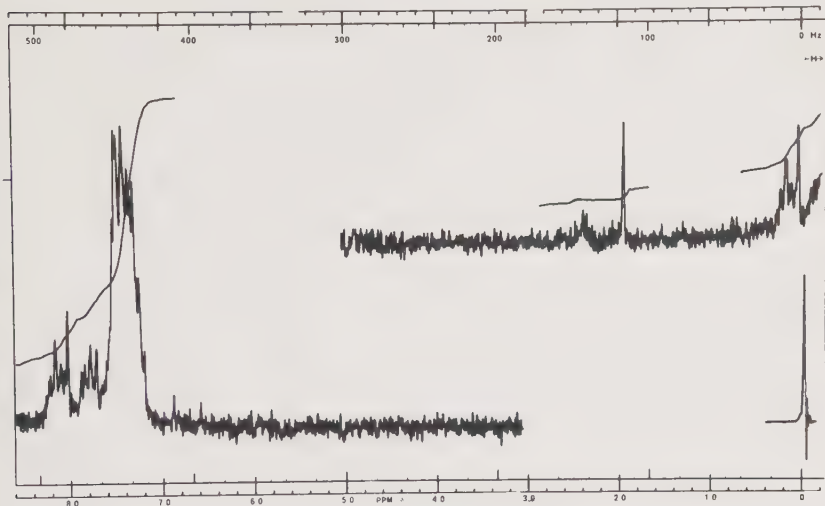


Abb. 11 : ^1H -NMR-Spektrum der Schmelze von Benzaldoxim-anhydrid-N-oxid 9 in Kohlenstofftetrachlorid

Um die Zersetzungsprodukte zu fassen, wurde die Schmelzflüssigkeit verschiedenen Ausschüttelungen unterworfen. So konnte ich im alkalischen Ätherauszug Benzonitril und Benzaldehyd nachweisen. Die alkalische Lösung wurde dann angesäuert und erneut mit Äther extrahiert. Diese Ätherphase enthielt Benzaldoxim und etwas Benzaldehyd. Ein ^1H -NMR-Spektrum dieser Ausschüttelung zeigt deutlich das ehemalige Aldehydproton des Oxims bei $\delta = 8,16$ ppm. Benzonitriloxid konnte bei dieser Aufarbeitung der Schmelze jedoch nicht mehr aufgefunden werden. Um die Entstehung des Nitrils zu deuten,

c.) Weiterhin interessierte mich die Frage, welche Zerfallsprodukte bei der sauren Hydrolyse entstehen. Benzaldoximanhydrid-N-oxid 9 wurde deshalb mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration verseift. Ich fand je nach Hydrolysebedingungen (Zeit, Säurekonzentration) (Tab. 4) alle bereits bei der Schmelze erkannten Produkte (Benzonitriloxid, Benzonitril, Benzaldoxim, Benzaldehyd) wieder. Zusätzlich konnte ich Benzhydroxamsäure identifizieren, welche aus Benzonitriloxid entstanden sein sollte. Als weitere Hydrolyseprodukte wurden Benzoessäure und Hydroxylamin nachgewiesen.

Min	identifizierte Substanzen
5	Benzaldoxim, Benzonitriloxid, Benzaldehyd
10	Benzaldoxim, geringere Nitriloxidkonzentration, geringe Benzonitrilkonzentration, Benzaldehyd
15	Benzaldoxim, sehr schwache Nitriloxidkonzentration, stärkere Nitrilkonzentration, Benzaldehyd
20	Benzaldoxim, Benzonitriloxid nicht mehr vorhanden, Benzonitrilkonzentration hat zugenommen, Benzaldehyd, Benzoessäure
60	Abnahme der Benzaldoximkonzentration, Abnahme der Benzonitrilkonzentration, Benzaldehyd, Benzoessäure

Tab. 4 : Im Verlauf einer 1stdg. Hydrolyse durch IR-Spektren in CCl_4 identifizierte Substanzen von 9

Um jedoch eventuell eine Aussage über den Anteil der einzelnen Zersetzungsprodukte machen zu können, versuchte ich die quantitative Erfassung des Stickstoffgehalts des Oxydationsproduktes sowie von Benzaldoxim, Benzonitriloxid, Benzhydroxamsäure, Hydroxylamin-hydrochlorid und Benzonitril nach der Hydrolyse über eine Ammoniak-Bestimmung (Tab. 5).

Substanz	Schwefelsäure- konzentration %	gefundenen Stickstoffgeh. %	theoretischer Stickstoffgeh. %
Benzaldoxim- anhydrid-N-oxid R			
H	75	4,4	11,65
	50	1,9	
	20	0,95	
CH ₃	75	3,9	10,44
OCH ₃	75	2,7	9,33
CH(CH ₃) ₂	75	1,9	8,66
Benzaldoxim	75	9,7	11,57
	50	6,0	
Benzonitril	75	13,2	13,60
	50	11,3	
Benzonitriloxid	75	0,68	11,76
	50	0,32	
Benzhydroxam - säure	75	0,45	10,21
	50	0,21	
Hydroxylamin-HCl	75	5,5	20,1

Tab. 5 : Quantitative Erfassung des Stickstoffgehalts über eine Ammoniak-Bestimmung durch Hydrolyse und Wasserdampfdistillation nach WAGNER-PARNAS

Der bei der Verseifung von Verbindung 9 gefundene Stickstoffgehalt beträgt maximal 4,4 %. Der Gesamtstickstoffgehalt (2 N) von 11,65 % ist also durch eine schwefelsaure Hydrolyse nicht zu erfassen. An mehreren Versuchsreihen (Hydrolyse mit 75 % Schwefelsäure) konnte ich zeigen, daß durchschnittlich 76 % des halben Stickstoffgehalts (1 N = 5,83 %) gemessen wurden. Das reine Oxim ergab unter den gleichen Versuchsbedingungen (75 % Schwefelsäure) 83,7 % des Gesamtstickstoffs (1 N). Das läßt vermuten, daß der Stickstoffgehalt bei der Hydrolyse von 9 aus dem bei der Zersetzung anfallenden Oximanteil (Schema 3) erfaßt wird, zumal Benzhydroxamsäure, Benzonitriloxid und Hydroxylamin nur in geringem Maße zu dem Wert beitragen (s. Tab. 5). Bei der schwefelsauren Hydrolyse zerfällt das Oxydationsprodukt 9 offensichtlich wie in Kohlenstofftetrachlorid bzw. in der Schmelze primär in Benzonitriloxid und Benzaldoxim. Benzaldoxim wird durch die Säure einmal in Benzaldehyd und Hydroxylamin gespalten, zum anderen erfolgt Dehydratisierung zu Benzonitril, welches schließlich zu Benzoesäure führt ⁺⁾ . Benzonitriloxid wird in schwefelsaurem Milieu über Benzhydroxamsäure in Benzoesäure und Hydroxylamin übergeführt ²¹⁾ (Schema 3).

+) Eine schwefelsaure Hydrolyse an reinem Benzaldoxim bestätigt diese Ergebnisse.

Zersetzung erfaßten Produkte konnten im Massenspektrum zum Teil wiedergefunden werden (Abb. 12, Schema 4).

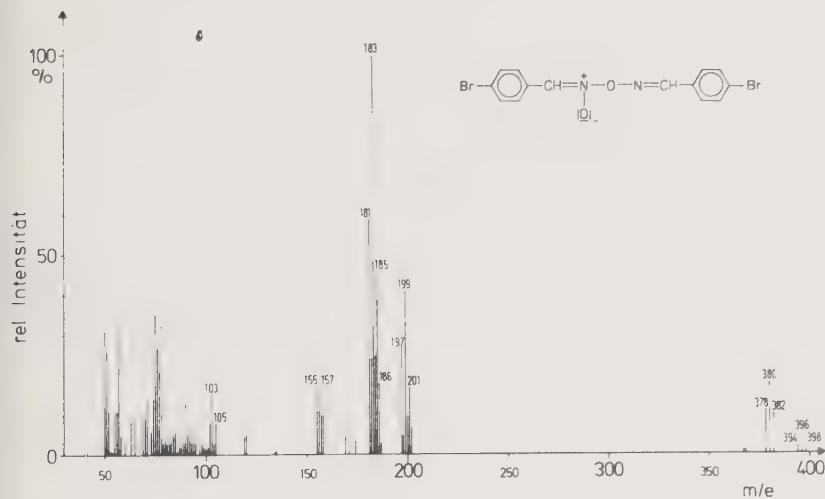
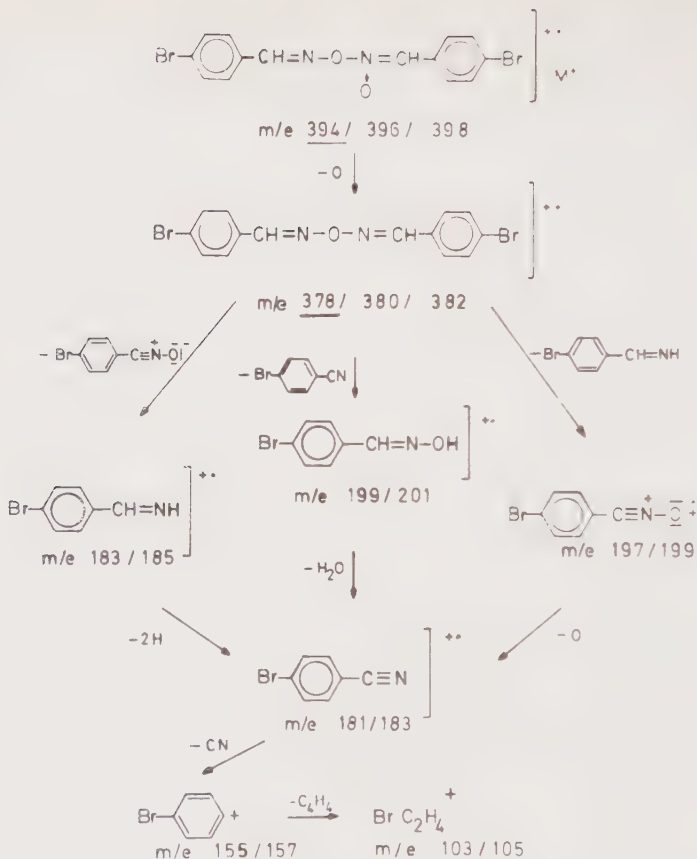


Abb. 12 : Massenspektrum von 15



Schema 4 : massenspektrometrischer Zerfall von 15

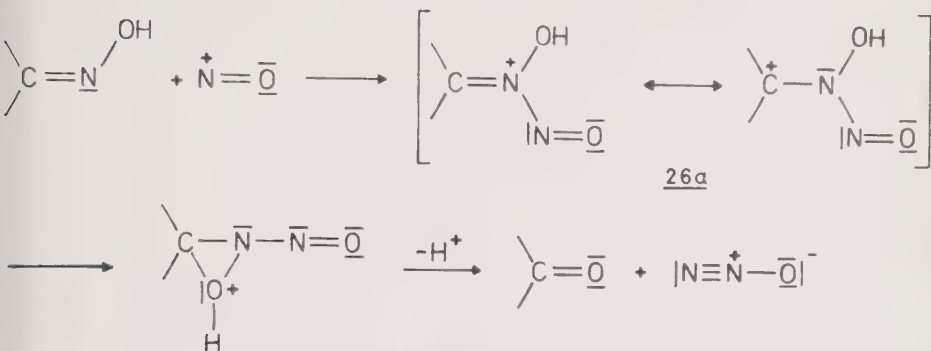
III.

Struktur und Oxydationsprodukte α, β -ungesättigter Ketoxime

1.) Ringschlüsse von Styryl-n-alkyl-ketoximen

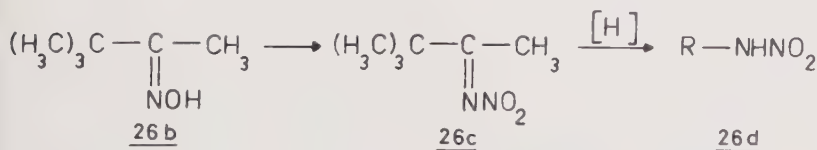
Bekanntlich reagieren einfache Ketoxime mit salpetriger Säure unter Abgabe von N_2O zu den Ausgangsketonen, wie TH. WIELAND am Beispiel des Diacetylmonoxims zeigte ²²⁾ (Schema 5). Durch den elektrophilen Angriff des Nitrosyl-

kations am Oxim-Stickstoff kommt es zur Ausbildung des instabilen Nitrosonitrons 26a, welches über einen Dreiring-Zwischenzustand Keton und N_2O ergibt ⁺).



Schema 5

Setzt man sterisch gehinderte Oxime ein, so erhält man beispielsweise aus 26b mit salpetriger Säure und Eisessig das sogenannte Pernitroso-pinacolin 26c, welches durch Reduktion zum Nitramin 26d als Nitrimin identifiziert werden konnte ²³⁾ (Schema 6).

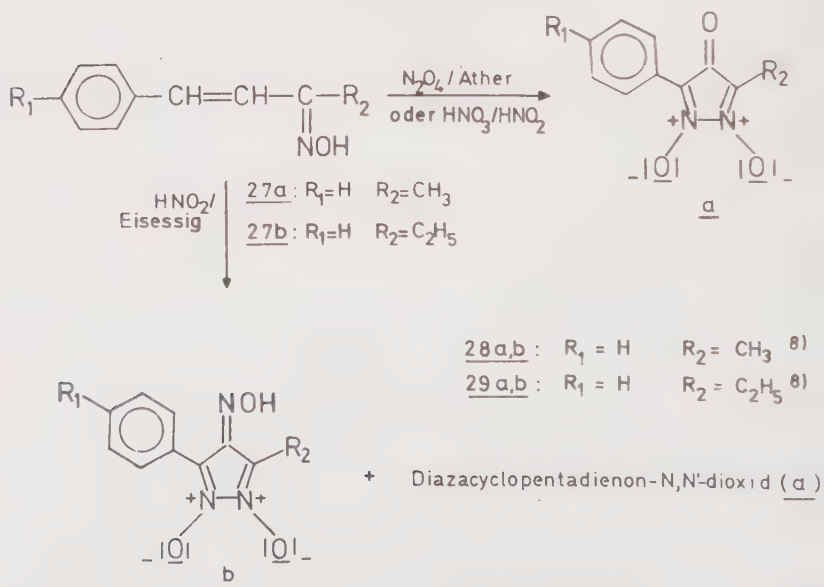


Schema 6

+) J.M. KLEGMAN und R.K. BARNES, J.Org.Chem. 37, 4223 (1972), formulieren einen Mechanismus bei Aldoximen, der unter Wasseraufnahme und Wasserabspaltung ohne intermediäre Ringbildung zu Aldehyd und N_2O führt.

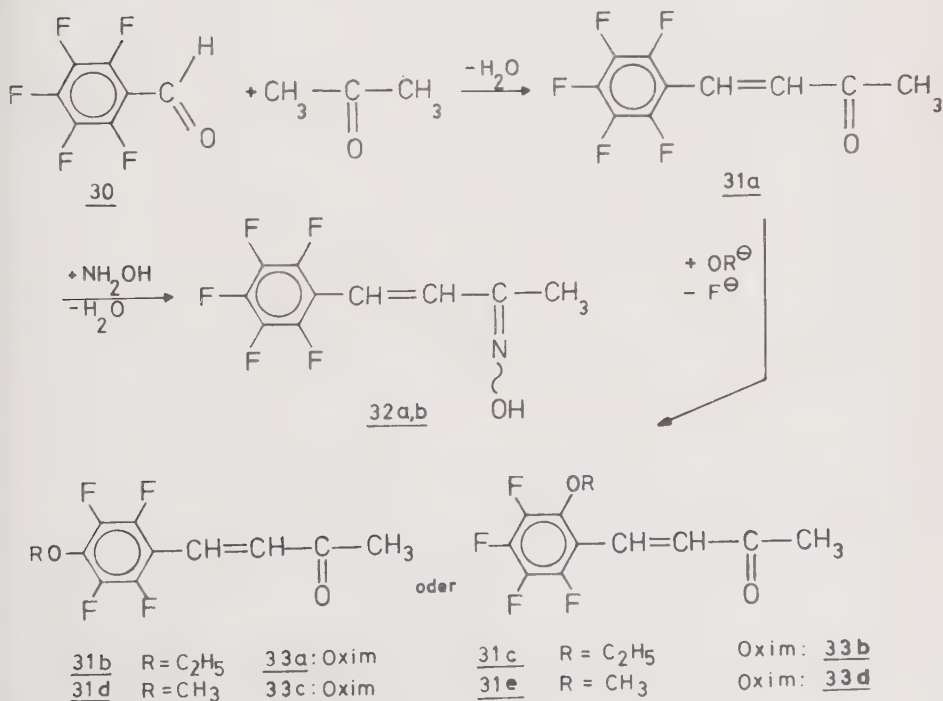
α,β -ungesättigte Ketoxime schließlich ergeben Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide und deren Oxime, wie B. UNTERHALT ^{6,8)} sowie kurze Zeit später J.P. FREEMAN ⁷⁾ zeigen konnten. In Anlehnung an die von den oben genannten Autoren beschriebenen Ergebnisse versuchte ich, das Verhalten weiterer ungesättigter Oxime gegenüber einigen Oxidationsmitteln (Salpetersäure, salpetrige Säure und flüssiges Distickstofftetroxid) zu studieren. Insbesondere sollte in Abhängigkeit von den Substituenten eindeutig geklärt werden, wann Ketone und wann Oxime gebildet werden.

a.) Ich stellte fest, daß sich α,β -ungesättigte Oxime 27a 27b ($R_2 = CH_3, C_2H_5$ oder n-Alkyl) mit flüssigem Distickstofftetroxid oder Salpetersäure/salpetrige Säure ausschließlich in die cyclischen Ringketone a überführen lassen. Mit salpet



ger Säure und Eisessig entstehen cyclisches Ringoxim b neben cyclischem Ringketon a. Beide Produkte konnten durch präparative DC getrennt werden. Bei der Umsetzung mit flüssigem Distickstofftetroxid, die ausschließlich zu den Ringketonen a führte, waren durch teilweise Zersetzung geringere Ausbeuten zu verzeichnen.

b.) Pentafluorphenyl-butenon-oxime ergaben keine Oxydationsprodukte. Bei der Darstellung der zu Grunde liegenden Ketone dieser Substanzen aus Pentafluorbenzaldehyd 30 und Aceton in wässrig alkoholischer Lösung machte ich die Beobachtung, daß zwei Produkte entstanden waren, deren Struktur ich nachging.



Das eine Produkt, welches im Feinvakuum bei 0,1 Torr und 70 - 72° überdestillierte, konnte als Pentafluorphenyl-butenon 31a sichergestellt werden. Nach Überführung ins Oximgemisch 32a,b ließen sich beide Isomere durch präparative DC isolieren ¹⁵⁾.

Im Gegensatz zu den von B. UNTERHALT an anderen ungesättigten Oximpaaren im ¹H-NMR-Spektrum gemachten Beobachtungen ²⁴⁾ spalten auch beim (E)-Isomer die Vinylwasserstoffe zu einem AB-System auf, bei dem die chemische Verschiebung beider Teile und die Kopplungskonstante wenig unterschiedlich sind ($\Delta\delta \sim 0,7$ Abb. 13).

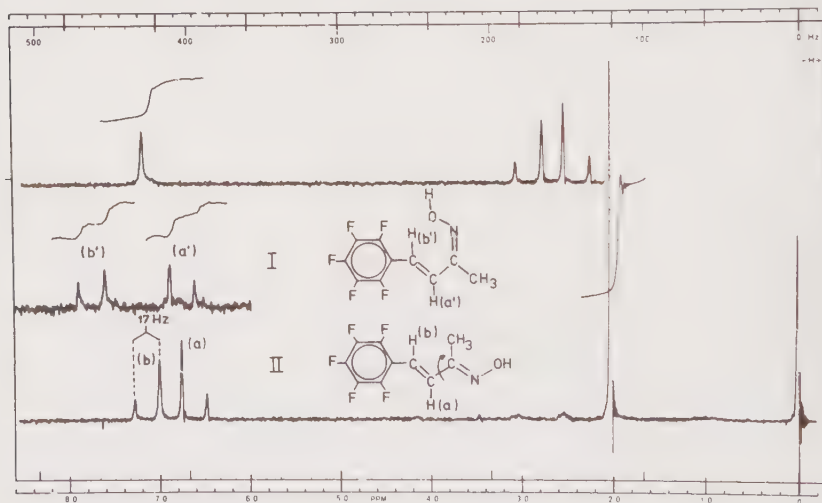


Abb. 13 : ¹H-NMR-Spektrum von Pentafluorphenyl-butenon-oxim (32a,b) in DMSO-d₆/CCl₄ 1:1

I: AB-System der Vinylprotonen der (Z)-Form
 II: AB-System der Vinylprotonen der (E)-Form

Aus dem Destillationsrückstand konnte ich ein zweites Produkt (Sdp._{0,2} 108 - 110°) isolieren, das im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen von 31a zusätzlich eine Äthoxy-Gruppe aufwies. Durch Austausch eines Fluoratoms am Phenyl-ring war o- oder p-Äthoxy-pentafluorphenyl-butenon (31b,c) entstanden ²⁵). Es wurde analog 31a oximiert und dc in die Isomeren getrennt.

Die Darstellung von 31a in Gegenwart von Methanol anstelle von Äthanol führte zu dem analogen Methoxyprodukt (31d,e). Die OCH₃-Funktion bildet im ¹H-NMR-Spektrum in Kohlenstoff-tetrachlorid/DMSO-d₆ 1:1 ein Triplett (J = 1,5 Hz) mit dem Zentrum bei $\delta = 4,13$ ppm. Dieses Triplett ist durch eine long-range-Kopplung mit 3,5-ständigen Fluoratomen entstanden und deutet auf einen Austausch in para-Stellung von 31a hin, was durch Messung der ¹⁹F-Resonanz nachzuweisen war. Das ¹⁹F-Spektrum von 31a liefert in DMSO-d₆ bei $\delta = 38,0$ ppm, $\delta = 60,6$ ppm und $\delta = 50,5$ ppm (CF₃COOH als externer Standard) drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:2:1, die den jeweils äquivalenten F-Atomen in den ortho- und meta-Positionen sowie dem F-Atom in para-Stellung zuzuordnen sind. Die Signale liegen auf Trifluoressigsäure bezogen ($\delta = 0$) bei höherem Feld (Abb. 14).

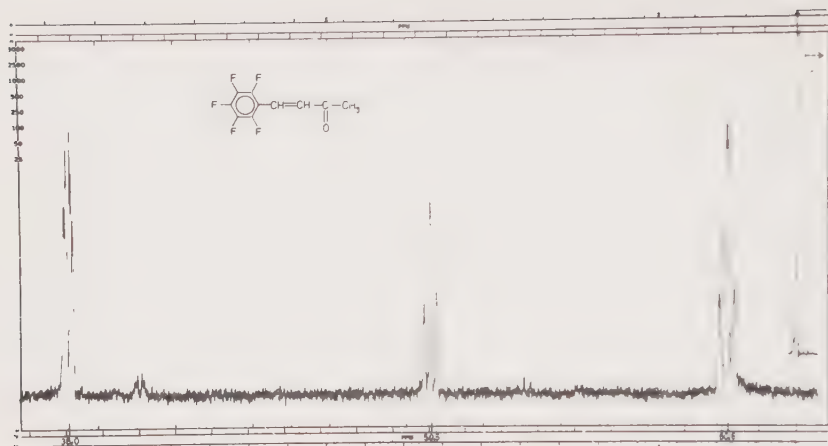


Abb. 14 :

^{19}F -NMR-Spektrum von Pentafluorphenyl-pyruvat (31a) in DMSO-d_6 . Trifluoressigsäure als externer Standard.

a) Quadruplett bei $\delta = 38,0$ ppm für F-Atome in beiden ortho-Positionen (2,6-), $J_{2,3}^{\text{FF}}$ bzw. $J_{3,4}^{\text{FF}} = 21$ Hz, $J_{2,5}^{\text{FF}}$ bzw. $J_{6,3}^{\text{FF}} = 7$ Hz, meta-Kopplung ist leicht angedeutet.

b) Triplet bei $\delta = 50,5$ ppm für das 4-F-Atom, entstanden durch Kopplung mit beiden ortho-F-Atomen (3,5), $J = 21$ Hz.

c) Sextett bei $\delta = 60,6$ ppm für F-Atome in beiden meta-Positionen (3,5-), $J_{3,2}^{\text{FF}}$ und $J_{3,4}^{\text{FF}}$ bzw. $J_{5,4}^{\text{FF}}$ und $J_{5,6}^{\text{FF}} = 21$ Hz, $J_{3,6}^{\text{FF}}$ bzw. $J_{5,2}^{\text{FF}} = 7$ Hz.

Nahm ich ein ^{19}F -NMR-Spektrum von 31b,c bzw. 31d,e auf, so verschwand das Triplet des in 4-Stellung haftenden Fluoratoms unter Erhalt der beiden gleich intensiven Signalgruppen

der anderen Fluor-Atome. Es war also p-Alkoxy- neben einer geringen Menge o-Alkoxy-tetrafluorphenyl-butenon entstanden (31b-e). Durch Oximbildung und die Trennung war das ortho-Produkt zu eliminieren (Abb. 15).

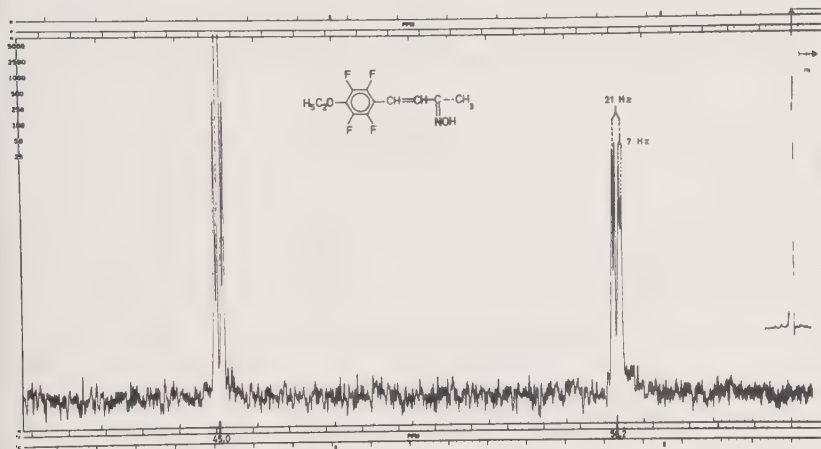


Abb. 15 : ^{19}F -NMR-Spektrum von p-Äthoxy-tetrafluorphenyl-butenon-oxim, (E)-Isomer, in DMSO-d_6 . CF_3COOH als äußerer Standard.

$\text{F}_{2,6}$ -Kopplung: Quadruplett bei $\delta = 45,0$ ppm

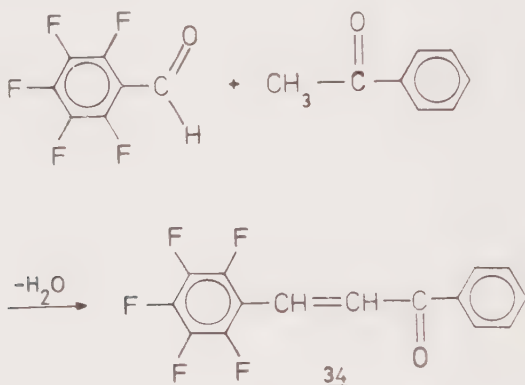
$\text{F}_{3,5}$ -Kopplung: Quadruplett bei $\delta = 56,2$ ppm

(o-Kopplung = 21 Hz, p-Kopplung = 7 Hz)

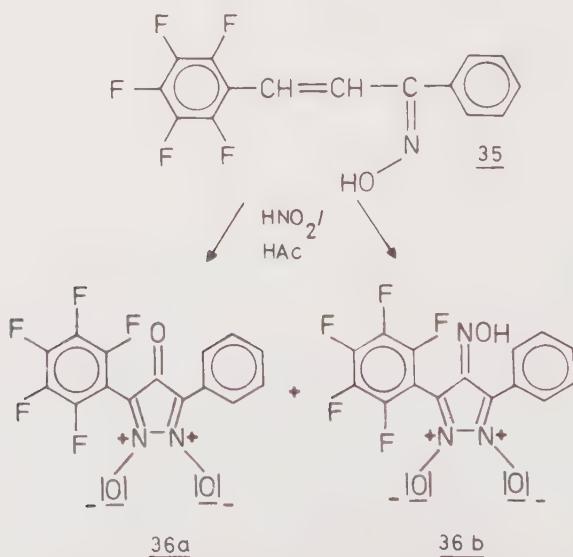
Eine Behandlung von Pentafluorbenzaldehyd oder Pentafluorphenylbutenon mit Äthanol in wässrigem Alkali zeigte, daß ein Fluor-Austausch sowohl bereits beim Aldehyd als auch nach der Aldolkondensation stattfinden sollte.

Da die Oxydationen der Oxime 32 und 33a,c nur schmierige Zersetzungsprodukte lieferten, versuchte ich, den Alkyl-Rest durch einen Phenyl-Rest zu ersetzen. Durch Aldolkondensation

synthetisierte ich aus Pentafluorbenzaldehyd und Acetophenon das Pentafluor-styryl-phenyl-keton 34 ²⁶⁾, welches glatt oximiert werden konnte.



Bei der Oxydation von 35 mit verdünnter salpetriger Säure und Eisessig isolierte ich nach präparativer DC die kristallinen Substanzen 36a und 36b. Mit flüssigem Distickstofftetroxid



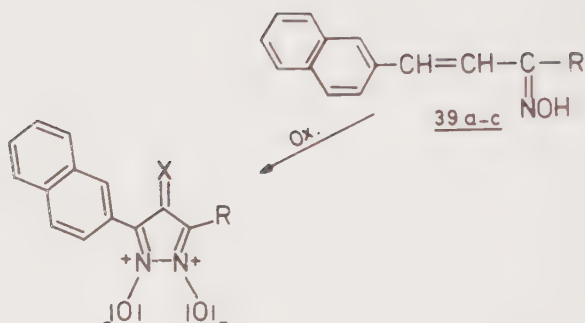
oder verdünnter salpetriger Säure und Salpetersäure erhielt ich eine schmierige rot-gelbe Masse, aus der ich nach präparativer DC ebenfalls das gelbe Ringketon 36a isolieren konnte.

2.) Oxydationsprodukte und Struktur von Naphthyl-alkenon-oximen und 1-(3-Thionaphthyl-) 1-buten-3-on-oxim

Ich versuchte zur Oxydation α, β -ungesättigte Oxime einzusetzen, in denen der Phenyl-Rest (s.S. 30) durch einen mehrkernigen Aromaten ersetzt war.

a.) Oxydation von Naphthyl-alkenon-oximen

Durch Einwirkung von verdünnter salpetriger Säure und Eisessig auf die reinen Isomere von 2-Naphthyl-alkenon-oximen 39a-c isolierte ich ein halb-festes, rot-gelbes Rohprodukt. Nach dc Reinigung eluierte ich eine obere gelbe und eine untere rot-gelbe Zone. Es waren Ringketon und Ringoxim entstanden. Durch Behandlung oben genannter Oxime mit verdünnter salpetriger Säure und Salpetersäure konnte ich aus einem schmierigen Rohprodukt ebenfalls durch präparative DC reine Ringketone isolieren (Tab. 6). Bei der Oxydation von 1-(2-Naphthyl-) 1-hexen-3-on-oxim (39c) war aus dem schmierigen Rohprodukt kein kristallines Ringketon zu gewinnen. Auch nach einer dc Reinigung erhielt ich nur Zersetzungsprodukte. Das ^1H -NMR-Spektrum von 42b (Abb. 16) zeigt in $\text{DMSO}-d_6$ das



Verb.	R	X	Schmp.(°)
<u>42 a</u>	-CH ₃	O	184 - 186
<u>42 b</u>	-CH ₃	NOH	222 - 224
<u>43 a</u>	-C ₂ H ₅	O	154 - 155
<u>43 b</u>	-C ₂ H ₅	NOH	210 - 212
<u>44</u>	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	NOH	204 - 206

Tab. 6

Methyl-Signal bei $\delta = 2,53$ ppm, die Naphthalinprotonen sind im Bereich von $\delta = 7,55 - 8,88$ ppm anzutreffen. Das Oximproton ist bei $\delta = 13,93$ ppm registriert. Ein IR-Spektrum derselben Verbindung zeigt eine gebundene OH-Valenzschwingung bei 3180 cm^{-1} , die C=N-Banden im Bereich von $1645 - 1570\text{ cm}^{-1}$, eine N-Oxid-Bande bei 1330 cm^{-1} und die NO-Streckschwingung der Oxim-Gruppe bei 954 cm^{-1} und 970 cm^{-1} (Abb. 17)

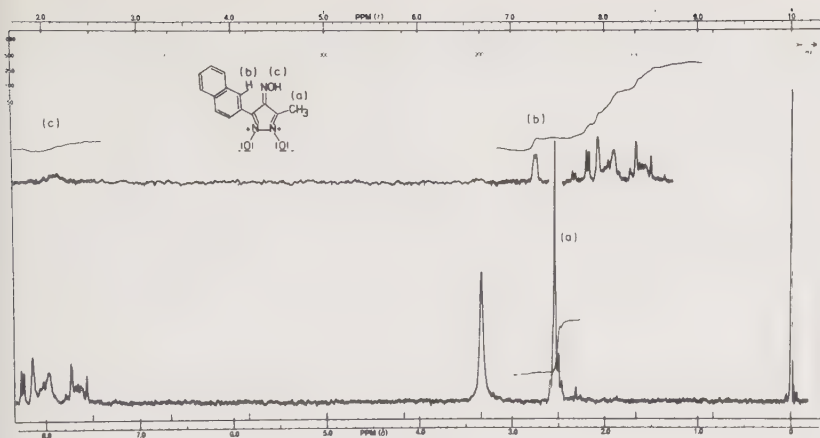


Abb. 16 : ^1H -NMR-Spektrum von 3-(Naphthyl-2-) 5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim 42b in DMSO-d_6

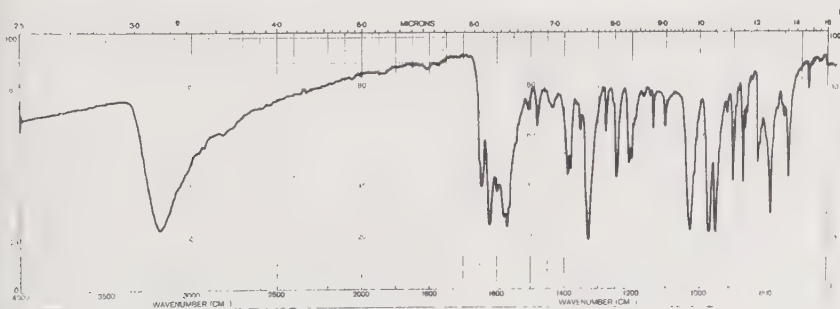
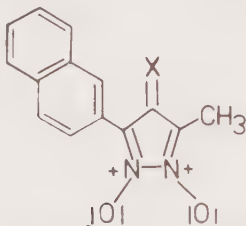


Abb. 17 : IR-Spektrum von 42b (KBr-Tablette)

Bei der Aufnahme von UV-Spektren konnte ich die von UNTERHALT ⁸⁾ bereits beobachtete negative Solvatochromie dieser Verbindungsklasse feststellen. So sind z.B. die Maxima von 42a beim Übergang vom polaren Methanol als Lösungsmittel

zum unpolaren n-Hexan deutlich nach längeren Wellen verschoben (Tab. 7, Abb. 18).



Lösungsmittel	X	UV-Max.(nm)			
Methanol	O	430	288	256	248 (Schulter)
n-Hexan	O	440	295	284	258 248,5 (Schulter)
Methanol	NOH	433	312	302	256

Tab. 7

Das langwelligste Maximum von 42a liegt in Methanol bei 430 nm, in n-Hexan nach 440 nm verschoben. Ein Maximum bei 288 nm in Methanol ist in n-Hexan in zwei Teilmaxima bei 284 und 295 nm aufgespalten. Das Hauptmaximum liegt in Methanol bei 256 nm. Eine Schulter ist bei 248 nm angedeutet. In n-Hexan zeigt die Verbindung ihr Hauptmaximum bei 258 nm mit einer Schulter bei 248,5 nm. Das entsprechende Oxim 42b besitzt in Methanol das langwelligste Maximum bei 433 nm, weitere Maxima sind bei 312 nm, 302 nm und 256 nm zu finden (Tab. 7). Die Unlöslichkeit von 42b in allen apolaren Lösungsmitteln gestattete keine Registrierung von Elektronenspektren.

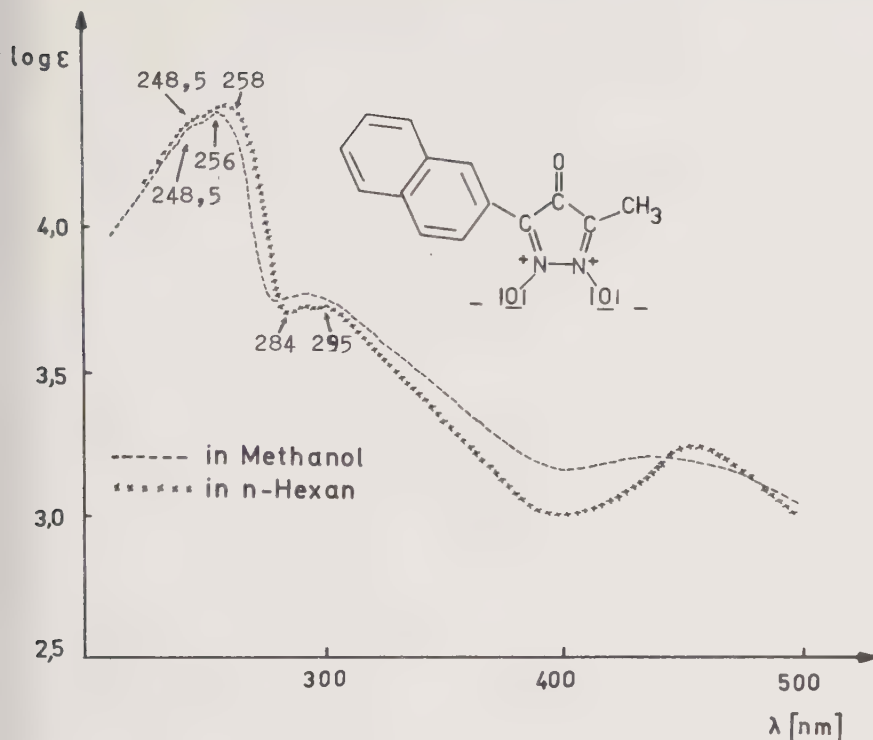
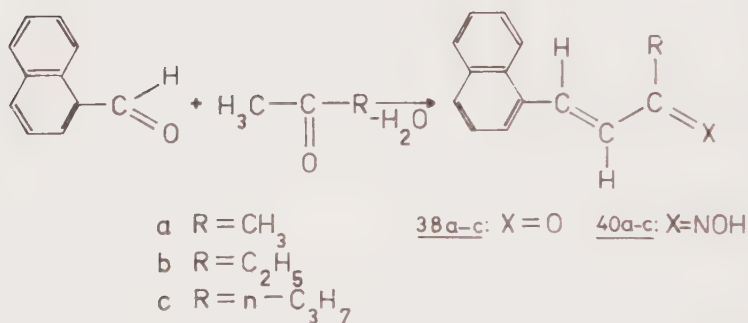
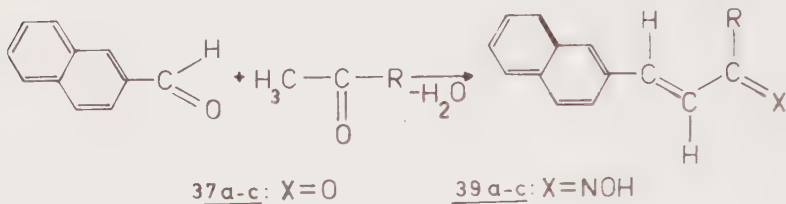


Abb. 18 : UV-Spektrum von 42a in Methanol und in n-Hexan

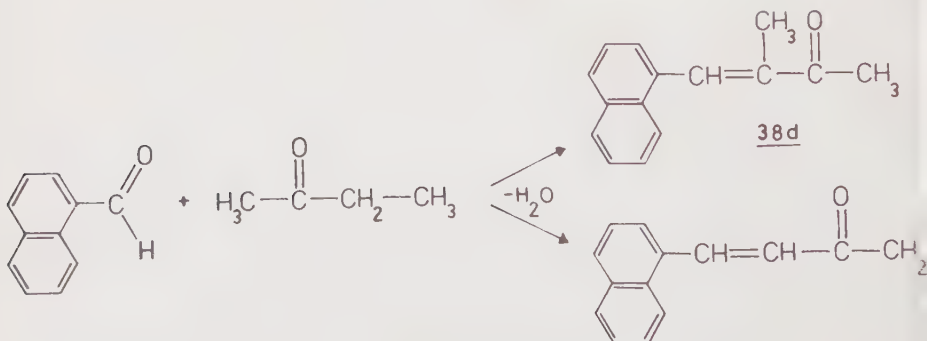
b.) Struktur von Naphthyl-alkenon-oximen

Die zur Oxydation eingesetzten Oxime konnten erstmalig durch Aldolkondensation von 2-Naphthaldehyd und Methylketonen in wässrig alkalischer Lösung über die α, β -ungesättigten Ketone 37a-c gewonnen werden. Unter den gleichen Bedingungen synthetisierte ich die entsprechenden 1-(1-Naphthyl)-alkenone 38a-c und deren zugehörige Oxime 40a-c.

Die Konfigurationszuordnung von 39 und 40 sollte einer Klärung nähergebracht werden.



Bei der Kondensation von 1-Naphthaldehyd mit Methyl-äthylketon erhielt ich zwei Produkte: das 1-(1-Naphthyl)-1-penten-3-on (38b) und das 1-(1-Naphthyl)-2-methyl-1-buten-3-on (38d).



Das ^1H -NMR-Spektrum der Keton-Gemische (Abb. 19) zeigt neben den erwarteten Signalen von 38b das Dublett der α -ständigen Methylgruppe bei $\delta = 1,88$ ppm und das Signal der endständigen CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2,54$ ppm von Verbindung 38d. Aus dem Verhältnis der Integrale ermittelte ich den Gehalt von 38b (85 %) und 38d (15 %) im Keton-Gemisch ²⁷⁾.

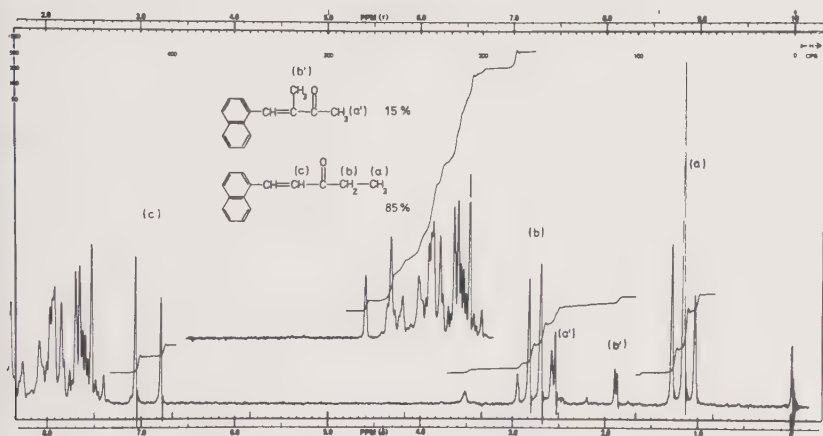


Abb. 19 : ^1H -NMR-Spektrum von 38b und 38d in DMSO-d_6

Nach einer zweiten Destillation ließ sich das α -Methylverzweigte Produkt teilweise abtrennen. Zurückgebliebene Reste konnte ich durch eine Oximierung und anschließende dc Trennung eliminieren. Die Oxime der Ketone 37 und 38 lieferten Isomerengemische, die durch präparative DC zerlegt werden konnten ¹⁵⁾. Die oberen Zonen von 40 haben in Methanol UV-Maxima bei 315 nm, die unteren bei 319 nm (Abb. 20). Sie entsprechen damit den von UNTERHALT gemachten Beobachtungen an Phenyl-alkenon-oximen ¹⁴⁾. Bei 39

dagegen ist die obere Zone im UV-Spektrum in zwei gleich intensive Teilmaxima bei 302 nm und 315 nm mit einem Minimum bei 308,5 nm und zwei Teilmaxima bei 264 nm und 274 nm aufgespalten. Die untere Zone von 39 liefert nur ein Maximum bei 310 nm mit zwei Teilmaxima bei 273 und 265 nm (Abb. 20).

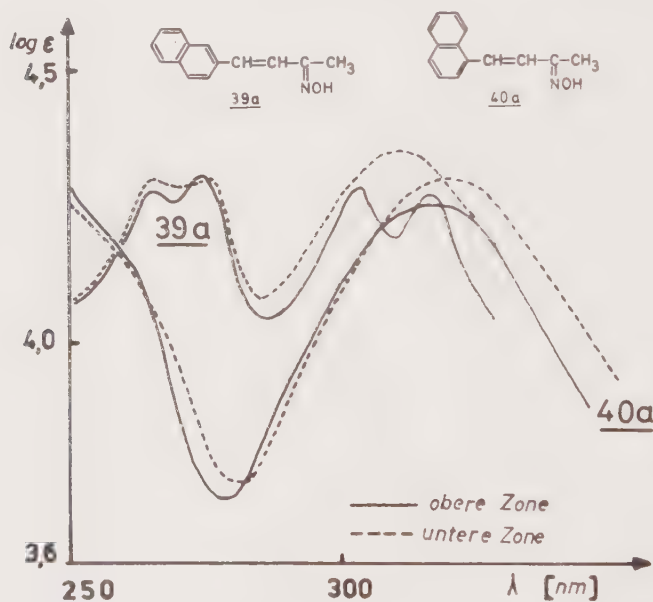


Abb. 20 : UV-Spektrum von 39a und 40a in Methanol

Im ^1H -NMR-Spektrum bilden die Vinylwasserstoffe der oberen Zonen von 39 ein Singulett oder zwei fast identische AB-Dubletts bei $\delta = 7,0 - 7,2$ ppm (Abb. 21). Die Vinylwasserstoffe der unteren Zonen von 39 zeigen bei $\delta = 7,2$ ppm das Dublett ($J = 17$ Hz) des α -Vinylwasserstoffs. Die β -Vinylprotonen fallen mit den aromatischen Protonen zusammen. Im Protonenresonanzspektrum der oberen Zonen von 40 liegt der

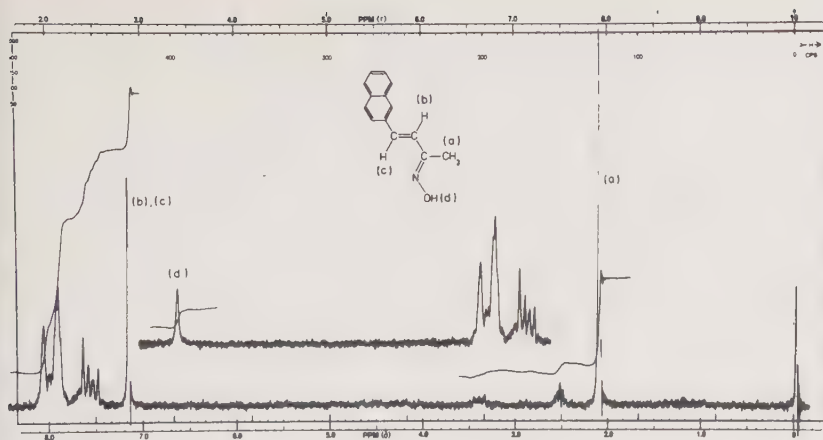


Abb. 21 : ^1H -NMR-Spektrum von 39a in DMSO-d_6 (obere Zone)

α -Vinylwasserstoff in DMSO-d_6 bei $\delta = 6,8 - 6,9$ ppm ($J = 17$ Hz),
 der andere fällt genauso wie die Vinylprotonen der unteren
 Zonen von 40 mit den Aromatenprotonen zusammen (Abb. 22).

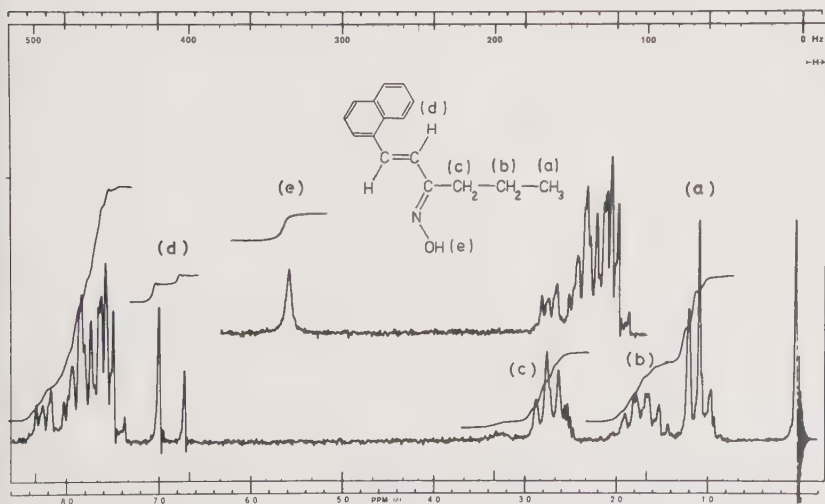
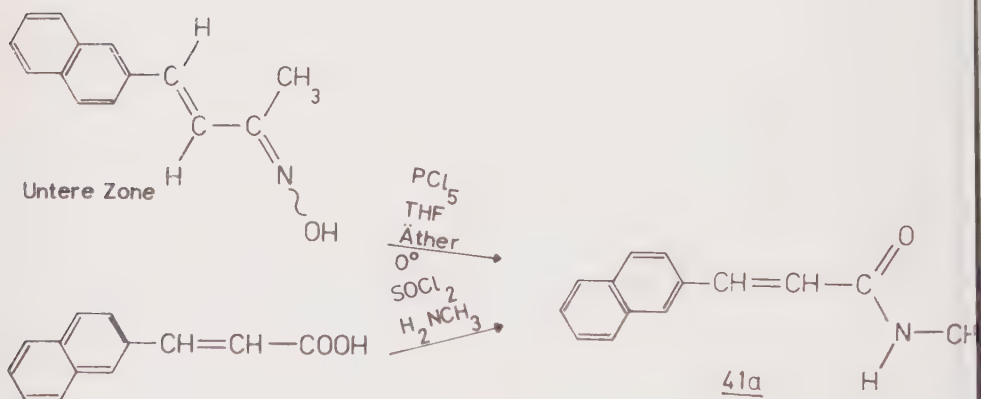


Abb. 22 : ^1H -NMR-Spektrum von 40c in DMSO-d_6 (obere Zone)

Die an den Oximen gemachten Beobachtungen - RF-Werte, die Lage der langwelligsten Maxima im UV-Bereich, die chemische Verschiebung des Oximprotons ⁺) sowie die der zur Oximino-Gruppe in 39b-c und 40b-c α -ständigen Methylengruppen in DMSO-d₆ und die bei 39 praktisch vorhandene magnetische Äquivalenz der Vinylwasserstoffe - sprechen eindeutig für die Zuordnung der oberen Zonen zur (E)-Form.

Durch Beckmann-Umlagerung der unteren Zone von 39a und Vergleich des entstandenen Amids 41a mit synthetisiertem β -(2-Naphthyl)-acrylsäuremethyamid (41a) ist dieser in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten die (Z)-Konfiguration zuzuordnen.



+) G.G. Kleinspehn, J.A. Jung, S.A. Studniarz,
J. org. Chem. 32, 460 (1967)

Zum Vergleich synthetisiertes β -(1-Naphthyl)-acrylsäure-methylamid (41b) stimmte nicht mit dem Umlagerungsprodukt der oberen Zone von 40a überein, daher ist ihr die (E)-Konfiguration zuzuordnen.

c.) Oxydation von 1-(3-Thionaphthyl)-1-buten-3-on-oxim

Bei der Oxydation von Verbindung 45e mit verdünnter salpetriger Säure und Eisessig erhielt ich ein gelb-braunes Rohprodukt. Durch präparative DC konnte ich die erwarteten Oxydationsprodukte 46a und 46b isolieren. Eine Veränderung am S-Atom im Thionaphthyl-Ring wurde nicht beobachtet. Das Protonenresonanzspektrum zeigt für 46b in DMSO- d_6 das Singulett der CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2,54$ ppm. Das Proton am C_2 des Thionaphthyl-Restes (H_C) bildet ein scharfes Singulett bei $\delta = 8,2$ ppm, die restlichen Thionaphthen-Protonen bilden zwei Multipletts mit den Schwerpunkten bei $\delta = 7,48$ ppm (2 H) und $\delta = 8,00$ ppm (2 H). Das Oxim-Proton ist bei $\delta = 13,92$ ppm schwach angedeutet (Abb. 23).

Das zur Oxydation eingesetzte Oxim 45e wurde aus Benzothiophen (45a) über die Zwischenstufen 45b, 45c ²⁸⁾ und über α, β -ungesättigtes Keton 45d gewonnen.

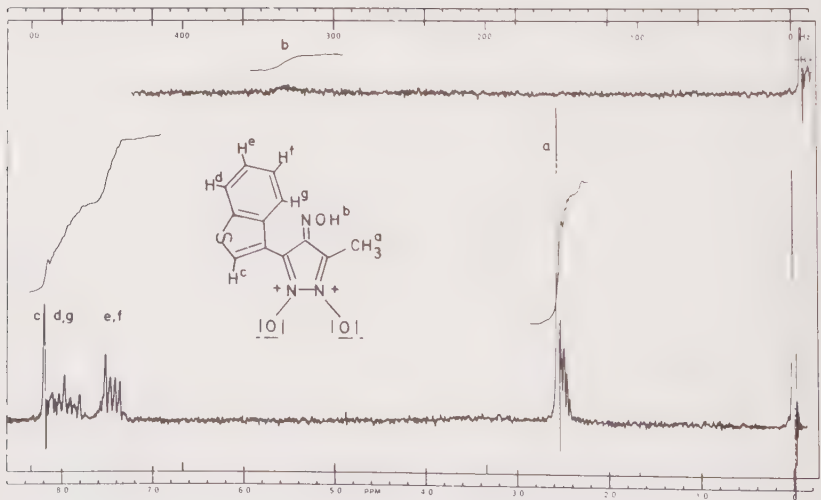
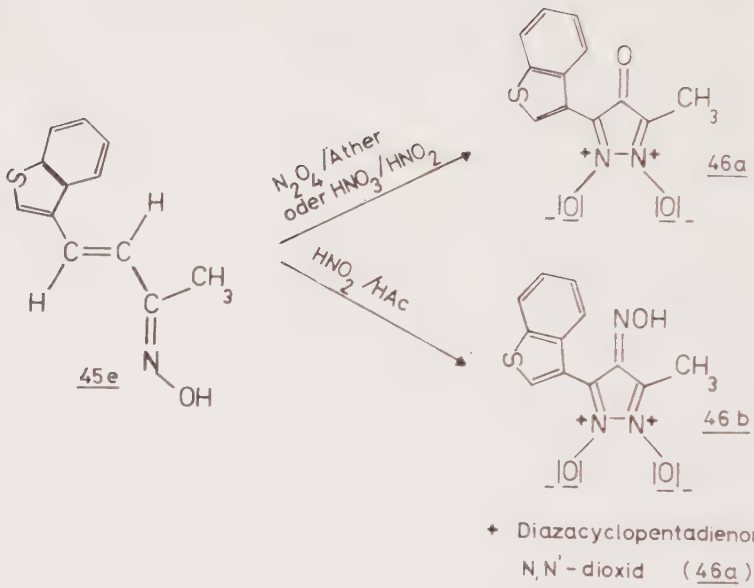
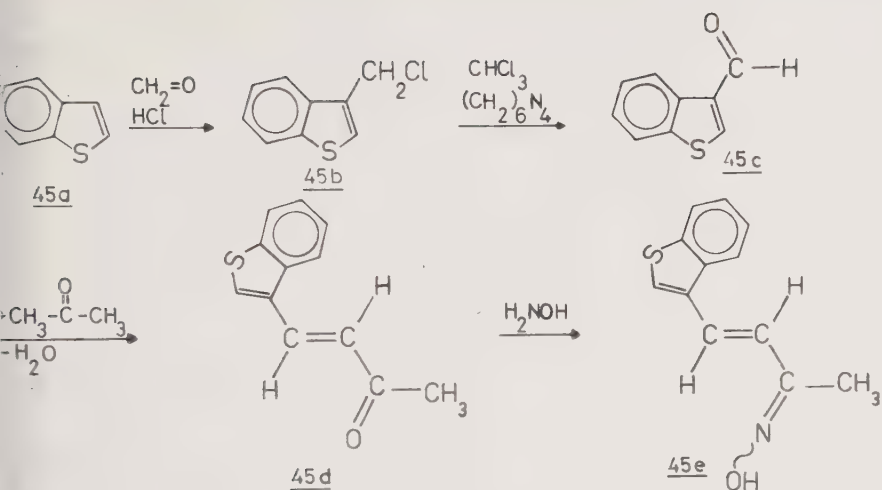


Abb. 23 : ^1H -NMR-Spektrum von 46b in DMSO-d_6



Eine präparative dc Trennung konnte wegen der geringen Ausbeute nicht durchgeführt werden. Eine qualitative dc Prüfung zeigte unter der UV-Lampe eine starke Fluoreszenzlöschung der oberen und nur eine sehr schwache Fluoreszenzlöschung der unteren Zone. Ein ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt (Abb. 24) in DMSO-d_6 registriert ein näher zusammengerücktes AB-System der vinylischen Protonen. Der α -Vinylwasserstoff bildet ein Dublett ($J = 17 \text{ Hz}$) mit dem Schwerpunkt bei $\delta = 7,0 \text{ ppm}$, der β -Vinylwasserstoff ist teilweise durch die Protonen des Thionaphthyl-Ringes verdeckt. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten sowie der Rf-Wert sprechen eindeutig für das Vorliegen der (E)-Form.

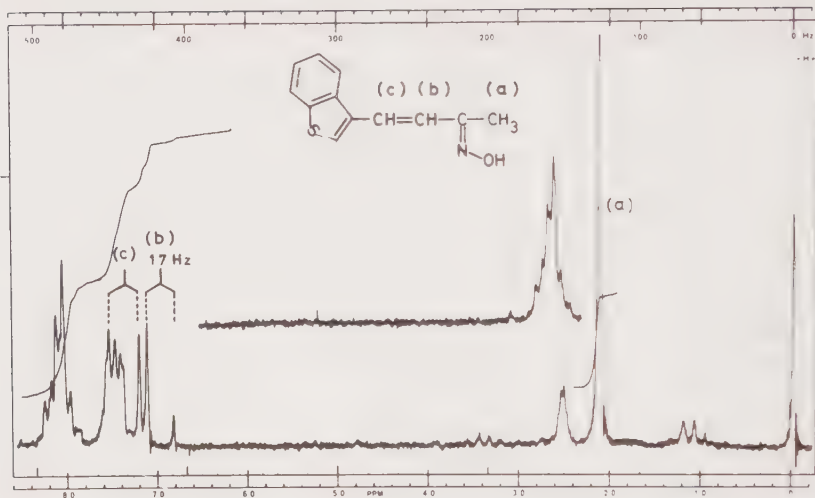
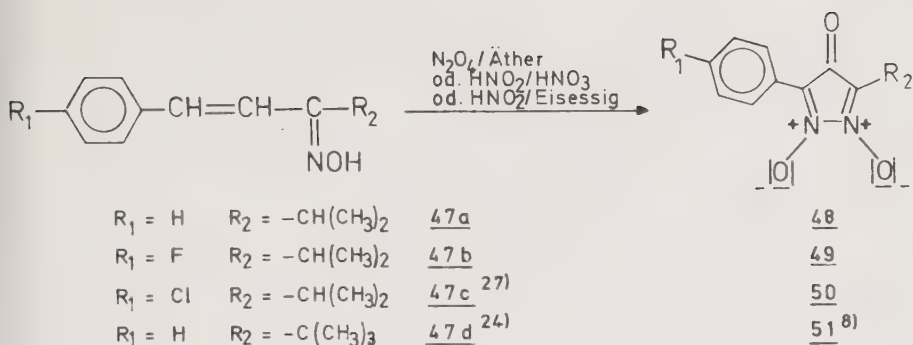


Abb. 24 : ^1H -NMR-Spektrum von 45e (Rohprodukt) in DMSO-d_6

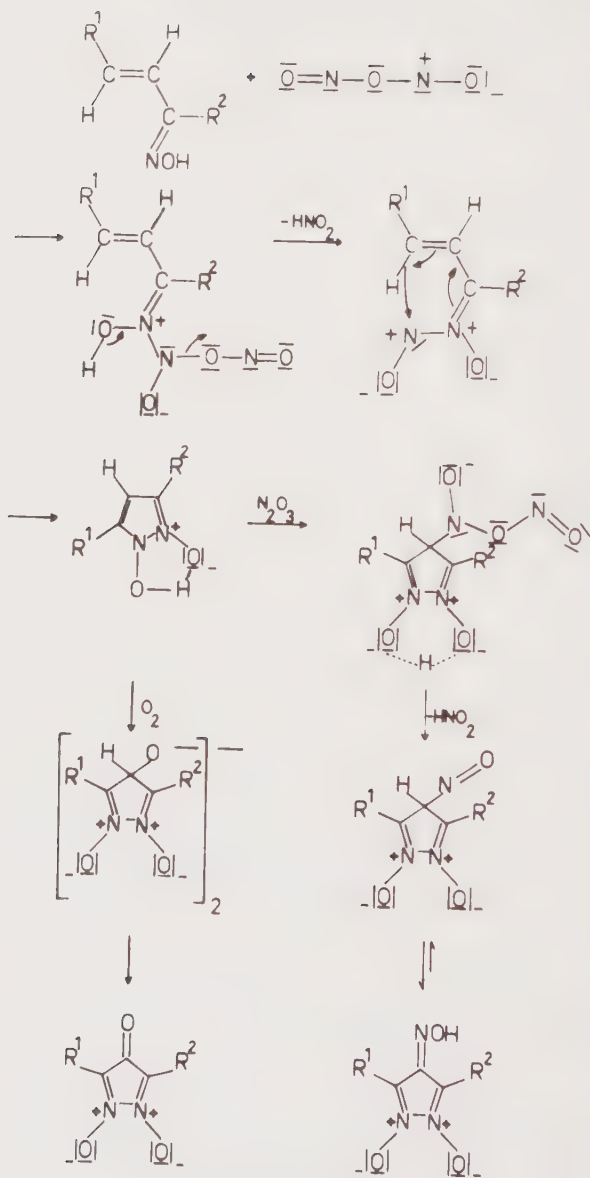
3.) Ringschlüsse von Styryl-isoalkyl-ketoximen

Ersetzte ich den n-Alkyl-Rest in Styryl-n-alkyl-ketoximen durch eine Isopropyl- oder tert.-Butyl-Gruppe, so erhielt ich ausschließlich in der syn-Vinyl-Konfiguration vorliegende Oxime. Bei der Oxydation isolierte ich in allen Fällen die cyclischen Ketone 48 - 51. Offenbar ist bei Anwesenheit einer Isopropyl- oder tert.-Butyl-Gruppe in der Seitenkette aus sterischen Gründen die Oximbildung behindert.



Betrachtet man den vermutlichen Reaktionsablauf (Schema 7), so sollte der Angriff von N_2O_3 auf die 4-Position des Ringes unterdrückt sein und der kleinere Sauerstoff lediglich die Bildung des Ringketons ermöglichen.

Ließ ich nun die Oxime 27a und b (S.30) mit Natriumnitrit/Eisessig unter Stickstoffatmosphäre reagieren, so erhöhte sich die Ausbeute an Ringoxim. Arbeitete ich bei gleichen Bedingungen unter Sauerstoffzufuhr, so konnte ich die Ausbeute zu Gunsten des Ringketons verbessern. Diese Ergebnisse stützen den angegebenen Reaktionsablauf.



Schema 7 : Reaktionsmechanismus zur Oxydation α,β -ungesättigter Ketoxime

Im IR-Spektrum der Ringketone (Abb. 25) liegt die Carbonylschwingung längerwellig nach ca. 1640 cm^{-1} verschoben. C=N-Banden sind teilweise von der Carbonylbande überlagert. Eine N-Oxid-Bande ist meist im Bereich von $1310 - 1380\text{ cm}^{-1}$ anzutreffen (Abb. 25).

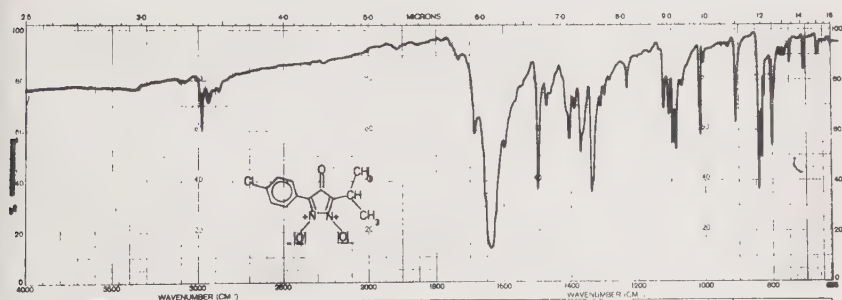


Abb. 25 : IR-Spektrum (KBr-Tablette) von 3-p-Cl-phenyl-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid (50)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 49 findet man neben den erwarteten Signalen der Isopropyl-Gruppe die aromatischen Protonen zu einem ABX-(AMX oder A_2B_2X -) System aufgespalten. Der B-Teil (zum F-Atom ortho-ständige Protonen) ist bei $\delta = 8,43\text{ ppm}$ registriert ($J_{AB} = 9,5\text{ Hz}$, $J_{AX} = 5,5\text{ Hz}$). Die zum F-Atom meta-ständigen Protonen bilden den A-Teil bei $\delta = 7,25\text{ Hz}$ ($J_{BX} = 8\text{ Hz}$)⁺. Der X-Teil wird im ^1H -NMR-Spektrum nicht registriert (Abb. 26).

⁺) ABX-Systeme s. H.Suhr, Kernmagnetische Resonanz, S. 63 u. 64

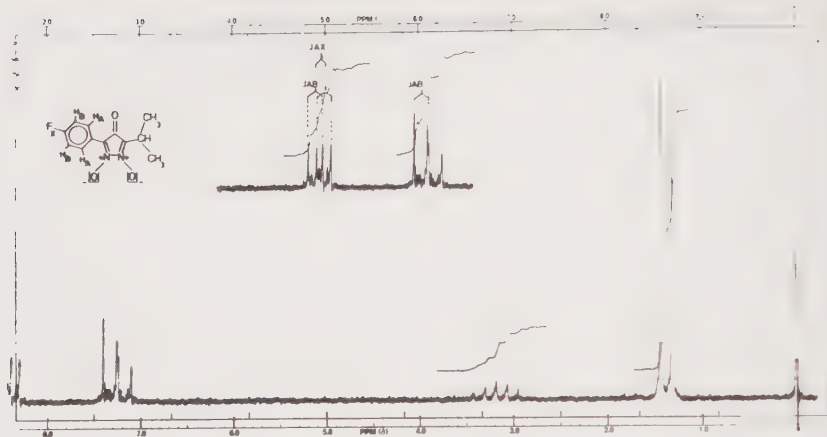
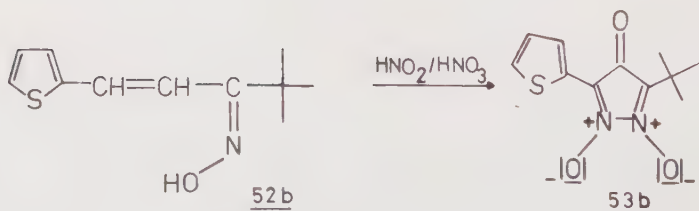
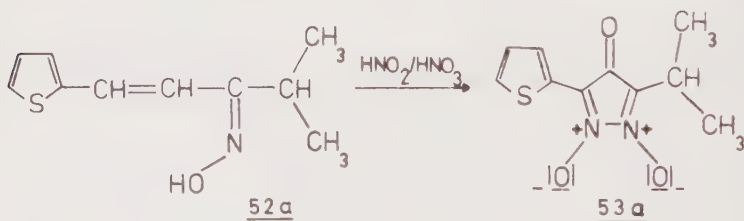


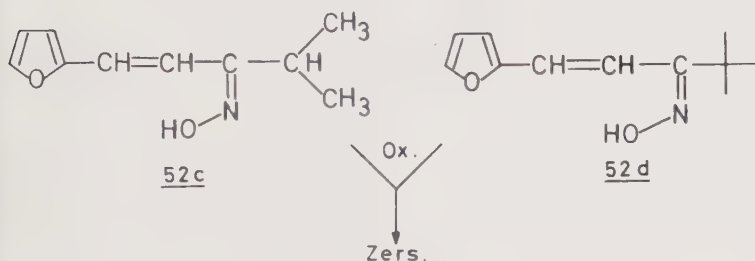
Abb. 26 : ^1H -NMR-Spektrum von 3-p-F-phenyl-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid in CDCl_3

Ersetzte ich den Phenyl-Rest der Oxime 47 durch einen heteroaromatischen Ring (Thiophen, Furan), so erhielt ich die syn-Vinyl-Oxime 52a-d. Lediglich Verbindung 52a und 52b

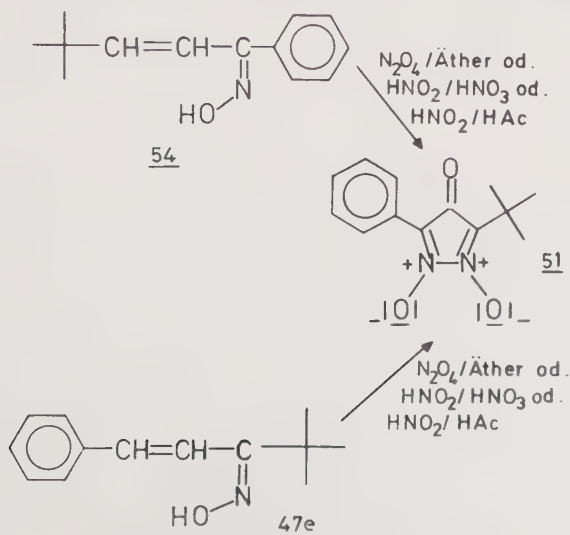


ergaben nach der Oxydation mit NO-haltigen Reagentien ausschließlich die Ringketone 53a und 53b.

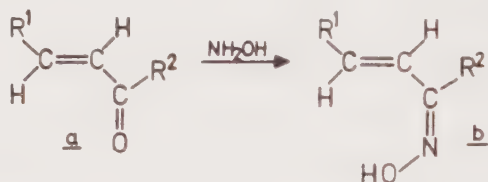
Die α,β -ungesättigten Furyl-isoalkyl-oxime lieferten unter allen Oxydationsbedingungen schmierige rot-braune Produkte. Auch durch eine dc Reinigung konnte ich keine kristallinen Ringketone isolieren.



Bei der Oxydation von Benzylidenpinakolon-oxim (47e) oder 54 erhielt ich mit salpetriger Säure und Salpetersäure oder mit salpetriger Säure und Eisessig das Ringketon 51. Die auf zwei verschiedenen Synthesewegen gewonnene Substanz stimmte im Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und in den spektroskopischen Daten überein - ein Beweis für die symmetrische Struktur dieses Ringsystems.



α, β -ungesättigte Bis-aryl-ketoxime a ergaben nach der Oximierung lediglich syn-Vinyl-Isomere b ¹⁶⁾ (Tabelle 7).



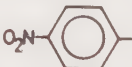
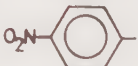
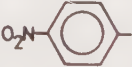
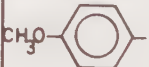
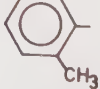
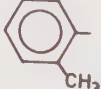
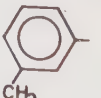
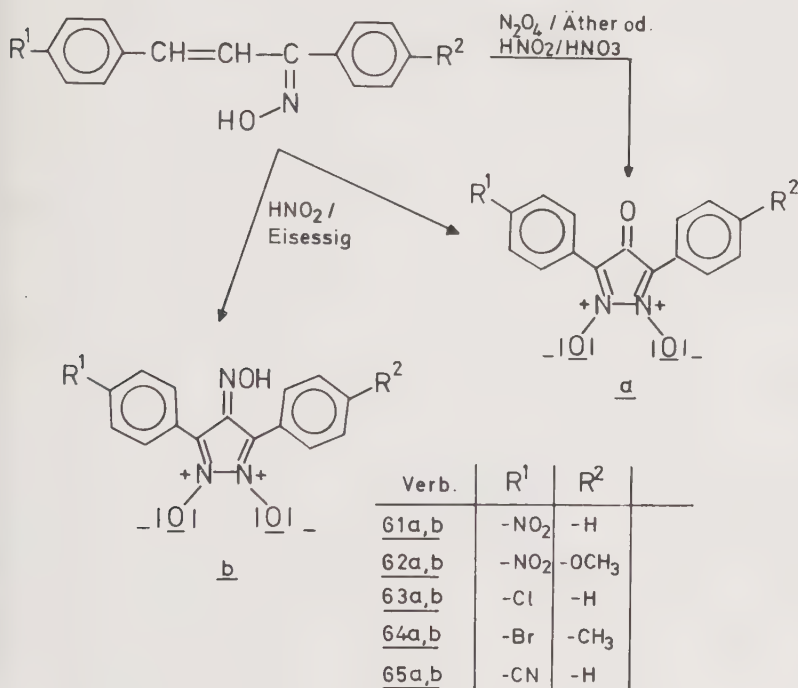
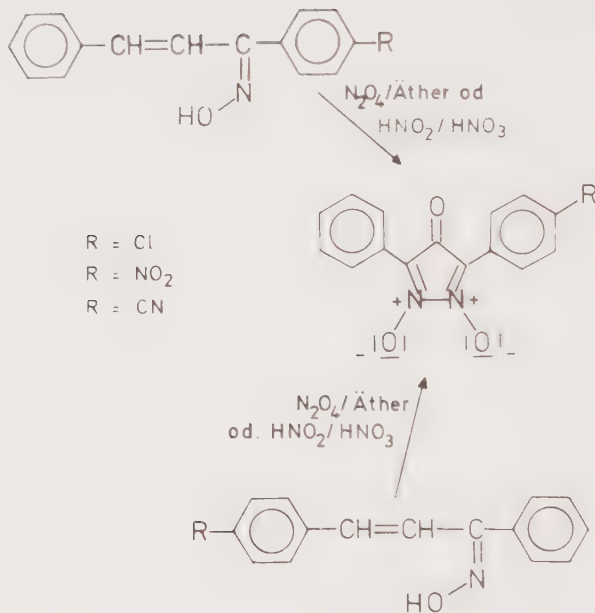
Verbindung: Keton, Oxim	R ¹	R ²
²⁹⁾ <u>55a</u> <u>55b</u>		
³⁰⁾ <u>55c</u> <u>55d</u>		
³¹⁾ <u>56a</u> <u>56b</u>		
³²⁾ ³²⁾ <u>57a</u> <u>57b</u>		
³³⁾ <u>57c</u> <u>57d</u>		
<u>58a</u> <u>58b</u>		
³⁴⁾ <u>59a</u> <u>59b</u>		
<u>59c</u> <u>59d</u>		
<u>60a</u> <u>60b</u>		
<u>60c</u> <u>60d</u>		

Tabelle 7

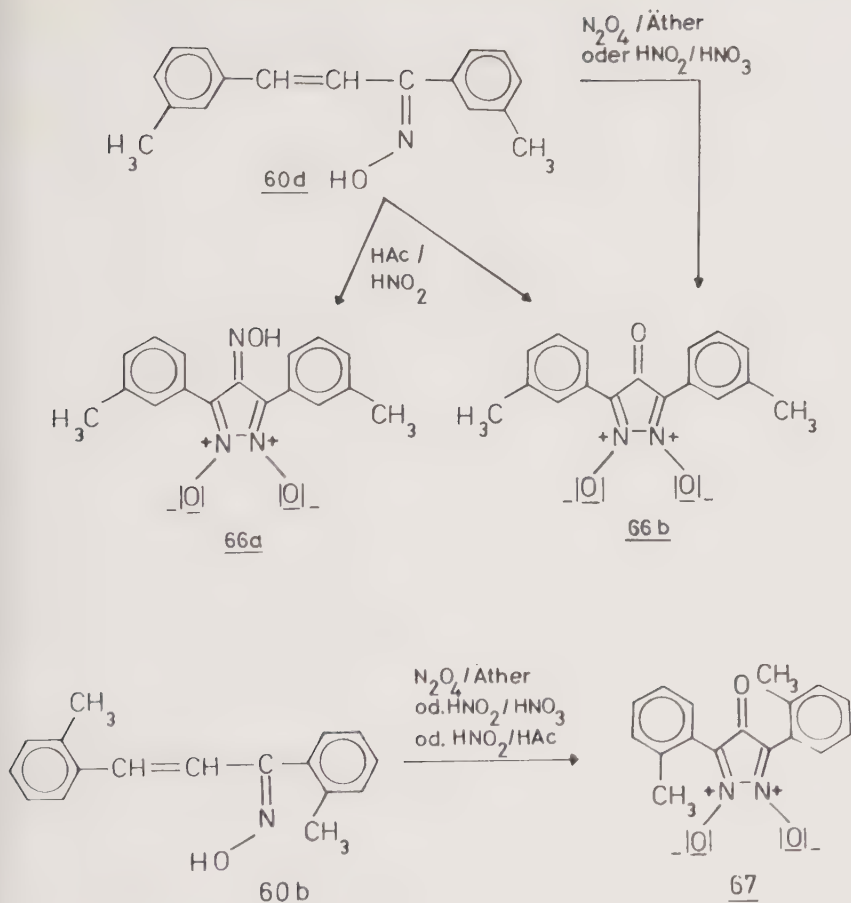
Mit flüssigem Distickstofftetroxid oder salpetriger Säure und Salpetersäure bildeten diese p-substituierten Styryl-phenyl-ketoxime 3,5-Diphenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide. Mit verdünnter salpetriger Säure in Eisessig isolierte ich durch präparative DC sowohl Ringketone a als auch Ringoxime b.



Auf diesem Wege konnte der symmetrische Molekülbau der Oxydationsprodukte erneut bestätigt werden. So ergaben mono-substituierte Styryl-phenyl-ketoxime (55, 57 und 59) bei der Oxydation Ringketone, die ebenfalls in den spektroskopischen Daten sowie im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt übereinstimmten. Meta-methyl-substituiertes Styryl-phenyl-ketoxim 60d



reagiert mit salpetriger Säure und Eisessig zu Ringketon und Ringoxim, während das ortho- methyl-substituierte Oxim 60b mit allen drei Oxydationsmitteln nur noch das Ringketon liefert. Hier ist offenbar die Grenze der Oximbildung erreicht (s.S. 50).



Die ^1H -NMR-Spektren von 66b und 67 (Abb. 27) in Aceton- d_6 bestätigen durch das Singulett der Methyl-Gruppe die symmetrische Struktur. Ein Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum (-60°) beider Ringketone registriert ebenfalls nur ein Signal für beide Methyl-Gruppen.

Ersetzt man jeweils einen Phenyl-Ring in Styryl-phenyl-ketoxim durch einen Thiophen-Rest, so erhält man die eben-

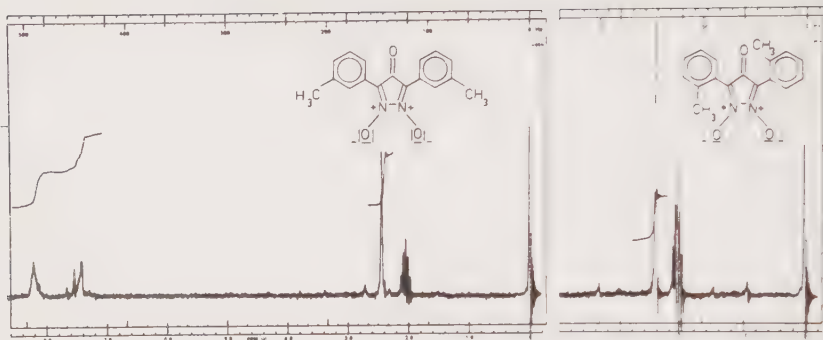
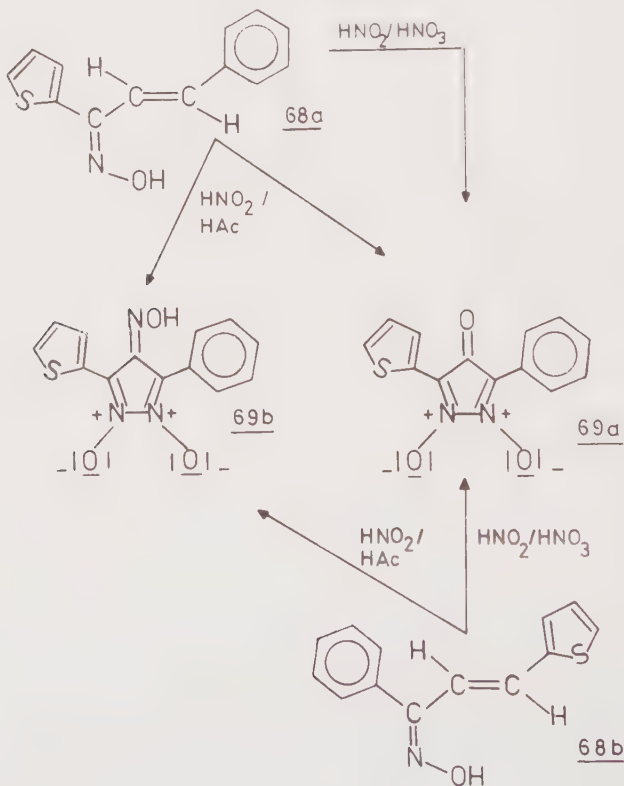


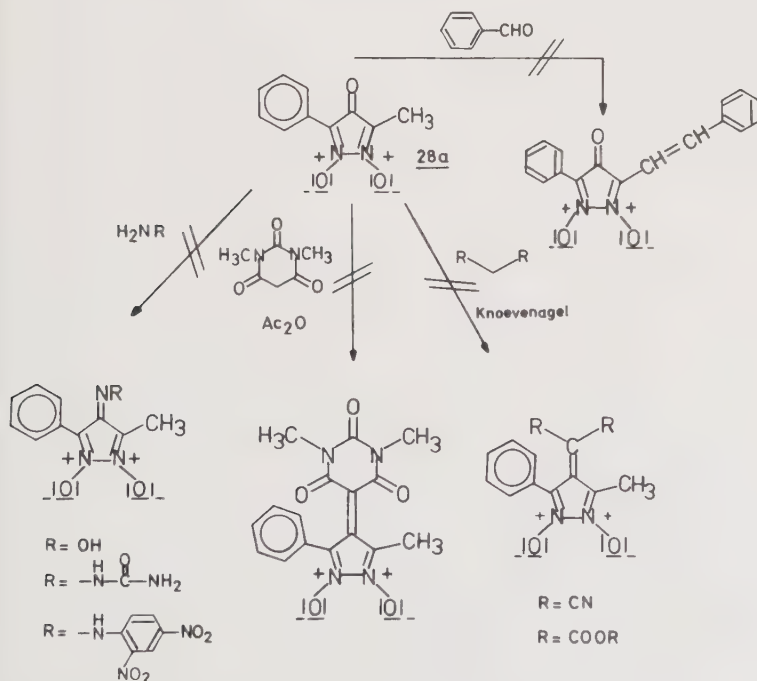
Abb. 27 : ^1H -NMR-Spektrum von **66b** und **67** in Aceton- d_6
(Ausschnitt-Spektrum)



falls in der syn-Vinyl-Konfiguration vorliegenden Oxime 68a und 68b, welche beide bei Behandlung mit salpetriger Säure und Eisessig identisches Ringketon 69a und Ringoxim 69b liefern.

5.) Weitere Umsetzungen an Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxiden

Reaktionen dieser Verbindungsklasse an der Carbonyl-Gruppe, wie z.B. Oximierung, Hydrazonbildung, Semicarbazonbildung sowie Kondensationen mit 2,6-Dimethylbarbitursäure, Malonester oder Malondinitril brachten keinen Erfolg (Schema 8).



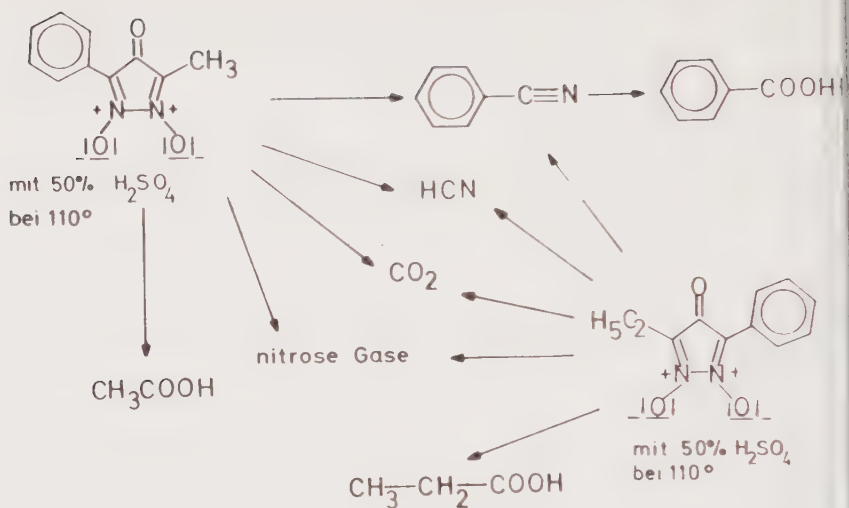
Schema 8

Auch über die Alkylierung der C=O-Gruppe mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat nach MEERWEIN konnte ich keine Kondensation mit C-H-aciden Komponenten erreichen. In den meisten Fällen zeigten die Ringketone Zersetzung oder blieben unverändert. Eine Aldolkondensation von 28a mit aromatischen Aldehyden an der vermutlich aciden CH₃-Gruppe fand nicht statt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte lediglich das Ringoxim unter Substanzverlust in das Ringketon übergeführt werden.

6.) Zersetzung der Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide

3-Phenyl-5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 28a wurde mit 50proz. Schwefelsäure und Kohlenstofftetrachlorid 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach Aufnahme des IR-Spektrums in Kohlenstofftetrachlorid konnte ich Benzotrinitril nachweisen, nach 3stg. Verseifen erhielt ich jedoch nur Benzoessäure. Analog zu meinem Versuch am Benzaldoximanhydrid-N-oxid (s.S. 24) versuchte ich auch hier eine quantitative Aussage zum als Ammoniak bestimmbaren Stickstoffgehalt des Moleküls zu machen. So konnte ich rund 50 % des Gesamtstickstoffs von 28a durch saure Verseifung und anschließende Wasserdampfdestillation nach PARNAS-WAGNER erfassen. Das gleiche Ergebnis erzielte ich mit 3-Naphthyl-5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid (42a). In einem weiteren Versuch trennte ich bei 28a die Benzoessäure durch Wasserdampfdestillation ab und erhielt UV-spektralphotometrisch pro Molekül 1 Mol

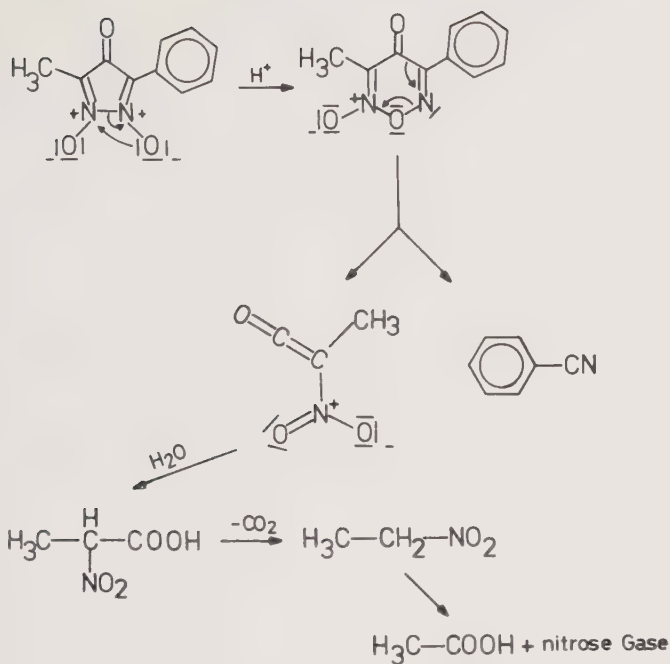
Benzoessäure. Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß das Molekül primär unter Abspaltung von Benzonitril zerfällt. Um den zweiten Molekülteil näher zu charakterisieren, leitete ich die bei der Hydrolyse evtl. entstehenden flüchtigen Zersetzungsprodukte unter Eiskühlung in verschiedenen Ansätzen in verdünnte Essigsäure, in Kohlenstofftetrachlorid, in Barytwasser und in Wasser. In verdünnter Essigsäure identifizierte ich nitrose Gase. In Kohlenstofftetrachlorid zeigte das IR-Spektrum eine Nitril-Bande bei 2220 cm^{-1} und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das aromatische Multiplett von Benzonitril. In der Barytlauge konnte Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Durch das Einleiten der flüchtigen Stoffe war die wäßrige Fraktion schwach sauer geworden. Mit Silbernitrat erhielt ich eine farblose Fällung von AgCN , ebenso war die Benzidin-Kupferacetat-Probe positiv. In einem weiteren Ansatz destillierte ich etwas Wasser ab, alkalisierte und dampfte ein. Der verbleibende Rückstand konnte als Gemisch von Natriumbenzoat und Natriumacetat identifiziert werden. Danach zerfällt Molekül 28a bei schwefelsaurer Zersetzung unter Abgabe von Benzonitril in Blausäure, Kohlendioxid, nitrose Gase und Essigsäure. Bei Verbindung 29a isolierte ich im Wasserdampfdestillat Propionsäure. Das Schema 9 soll die Reaktion skizzieren:



Schema 9

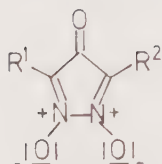
Diskussion des Zerfalls:

Der Beginn der beobachteten Zersetzungsreaktion könnte z.B. in einer Umlagerung des Fünfring-Systems zu einem cyclischen Aldoximanhydrid-N-oxid unter Spaltung der in saurer Lösung instabilen N-N-Bindung bestehen. Das Oxadiazinon zerfällt dann vermutlich in Nitro-keten und Benzonitril. Das Nitro-keten ergibt schließlich α -Nitro-carbonsäure, welche unter Decarboxylierung bei Verbindung 28a in Nitroäthan und bei 29a in 1-Nitro-propan übergeführt wird. Nitroäthan und Nitropropan sollten zu Essigsäure bzw. Propionsäure zerfallen, wie analoge Hydrolyse-Versuche an den Reinsubstanzen wahrscheinlich machen (Schema 10).



Schema 10

Aufbauend auf diesen Ergebnissen versuchte ich herauszufinden, wie sich in 4-Stellung mono-substituierte 3,5-Diphenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-äoxide bei der Hydrolyse verhalten, d.h. welche aromatischen Carbonsäuren entstehen. Stellt R^1 (Tabelle 8) einen p-Methyl-, p-Methoxy- oder p-Cl-phenyl-Rest dar, so erhält man bei $R^2 = \text{Phenyl}$ annähernd 1 Mol Benzoesäure. Stark elektronenziehende Substituenten in R^1 , wie z.B. eine Nitro- oder eine Cyano-Gruppe, liefern bei der Spaltungsreaktion ca. 1 Mol p-Nitro- oder Terephthalsäure. Setzt man disubstituierte Verbindungen ein, u.a. mit den Resten

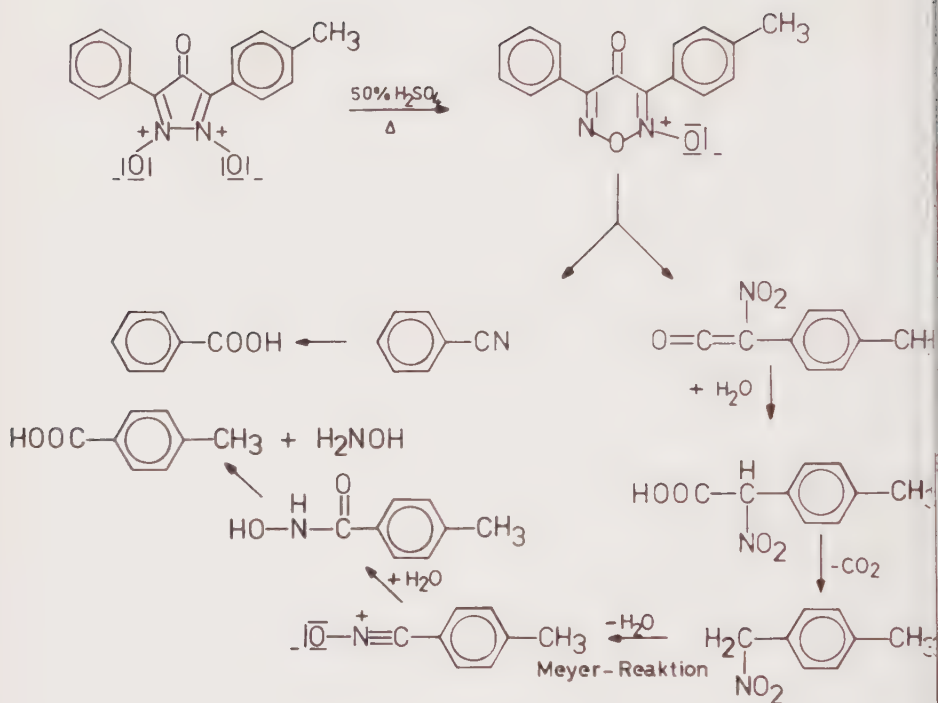


R¹	R²	Anzahl N-Atome	Stickstoff(%) ges.Gehalt gef.Gehalt		isolierte Säure (1Mol)
		2	9,99	56	Benzoesaure
		2	9,46	485	Benzoesaure
		2	9,31	381	Benzoesaure
		3	14,43	685	Terephthal- säure
		3	13,50	595	4-Nitro- benzoesaure
	CH₃	2	13,7	6,5	Benzoesaure
	CH₃	2	11,01	5,35	2-Naphthoe- säure

Tabelle 8

p-Nitrophenyl und p-Methoxy-phenyl, so bekommt man erwartungs-
gemäß ca. 1 Mol p-Nitro-benzoesaure. Die Reaktion sollte also
auch in diesem Fall über eine Ringaufweitung und anschließende
Spaltung verlaufen, wobei die Richtung durch den Substituen-
ten bestimmt wird. Offenbar entsteht an dem einen Stickstoff-
atom ein Elektronen-Defizit, so daß die N-N-Bindung nur nach
einer Richtung spaltet und sich gleichzeitig der Sauerstoff

in die Lücke einschiebt. Elektronenziehende Reste (p-Cyano-
oder p-Nitro-Gruppen) sollten demnach eine Spaltung in p-Cyano-
oder p-Nitro-benzonitril und Phenylnitroketen, elektronen-
pendende Reste (p-Methyl-, p-Methoxy- oder p-Cl-Gruppen)
in Benzonitril und p-substituiertes Phenylnitroketen bewirken.
Das Phenylnitroketen sollte sofort über 2-Phenyl-2-nitro-essig-
säure unter Decarboxylierung Phenylnitromethan liefern. Bisher
war Phenylnitromethan nicht nachweisbar, was nicht verwundert,
denn nach der sogenannten MEYER-Reaktion ³⁵⁾ bildet Phenyl-
nitromethan über die aci-Nitro-Verbindung unter Wasserabspal-
tung Benzonitriloxid, welches über die Hydroxamsäure in Benzoe-
säure und Hydroxylamin zerfällt. Ich versuchte daher, Phenyl-
nitromethan unter den oben angegebenen Hydrolyse-Bedingungen
(50proz. Schwefelsäure) zu zersetzen und evtl. gebildete Ben-
zoesäure quantitativ zu erfassen. Der Hydrolyseansatz wurde
also einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat
konnten ca. 0,15 - 0,20 Mol der theoretisch zu erwartenden
Menge an Benzoesäure durch quantitative UV-Messung erfaßt
werden. p-Nitrophenyl-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid lieferte nach der Hydrolyse ca. 1 Mol p-Nitro-benzoe-
säure und nur 0,04 Mol Benzoesäure. Diese Ergebnisse sollten
bestätigen, daß der Anteil an aromatischer Carbonsäure bei
den 3,5-disubstituierten Ringketonen unter meinen Hydrolyse-
bedingungen im wesentlichen aus dem aromatischen Nitril ge-
bildet wird. Das vermutlich zweite Zerfallsprodukt, das Phenyl-
nitroketen, sollte nur in geringem Maße einer MEYER-Reaktion
unterworfen sein (Schema 11).

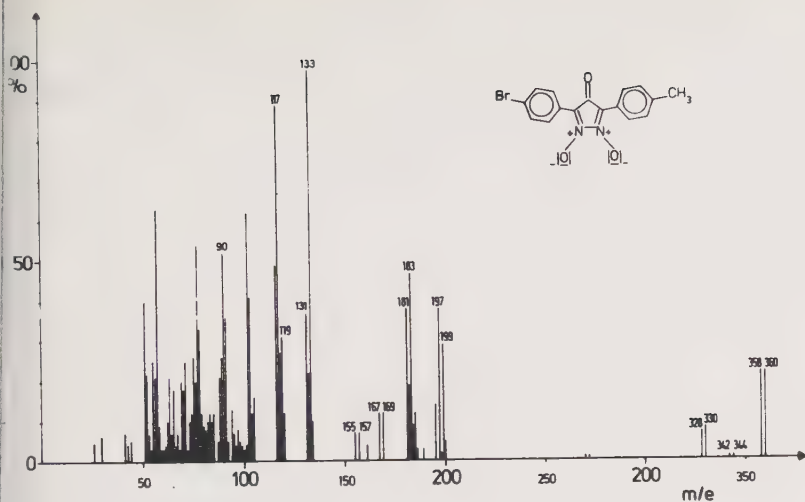


Schema 11

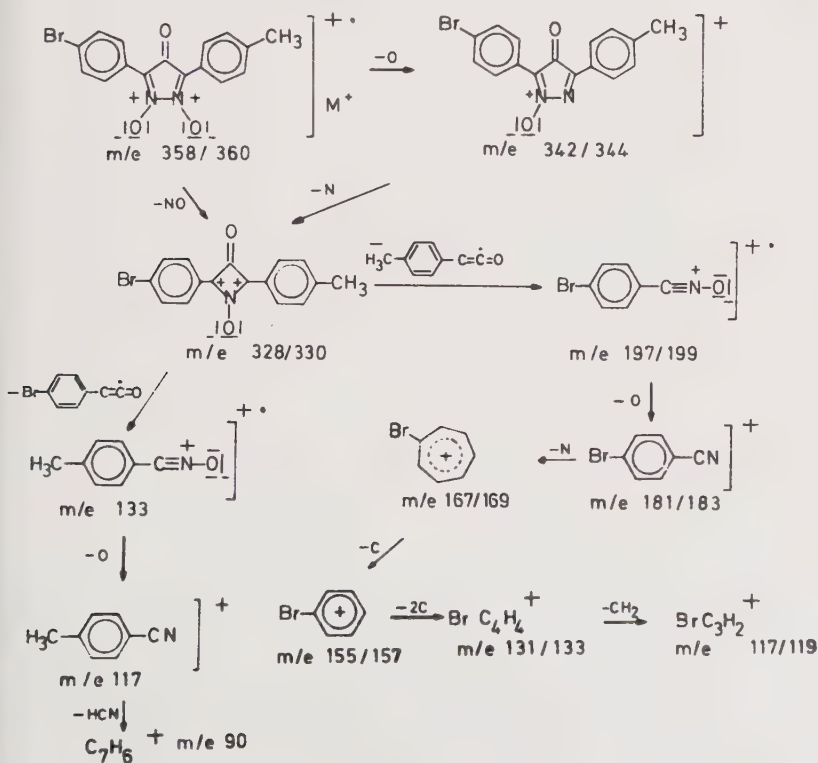
7.) Massenspektrometrischer Zerfall

Als beachtenswert erschien mir das Verhalten dieses chemisch indifferenten Ringsystems im Massenspektrometer, weil hier bei Spaltungsreaktionen beschränkt werden könnten.

Das Molekülion (m/e 358/360); Abb. 28, Schema 12) von Verbindung 64a zerfällt unter NO-Eliminierung in das Vier-Ring-System m/e 328/330. Dieses zentrale Kation spaltet in zwei verschiedenen Richtungen auf (s. Schema 12).



bb. 28 : Massenspektrum von 64a



Schema 12 : Massenspektrometrischer Zerfall von 64a

Bei Verbindung 63a ist ebenfalls eine Spaltung in zwei getrennte Wege zu beobachten. Das Molekölion (m/e 300/302; Abb. 29, Schema 13) zerfällt einmal unter Abspaltung von α -Nitroso-phenyl-keten in p-Cl-Benzonitriloxid (m/e 153/155) und zum anderen unter Eliminierung von α -Nitroso-p-Cl-phenyl-keten in Benzonitriloxid (m/e 119).

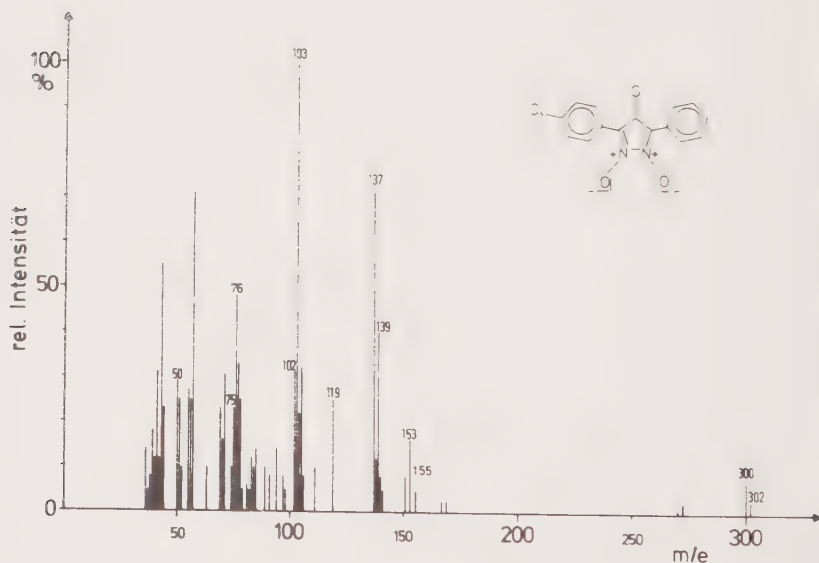
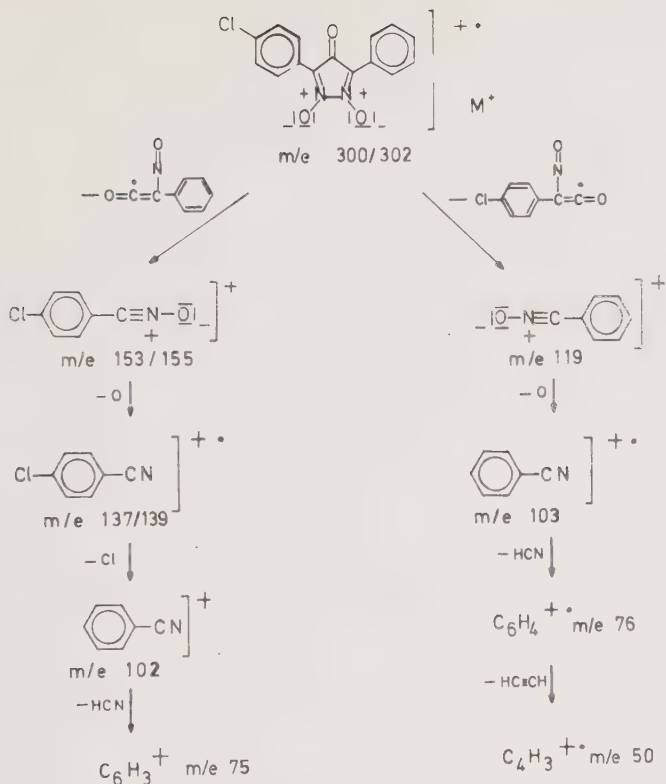
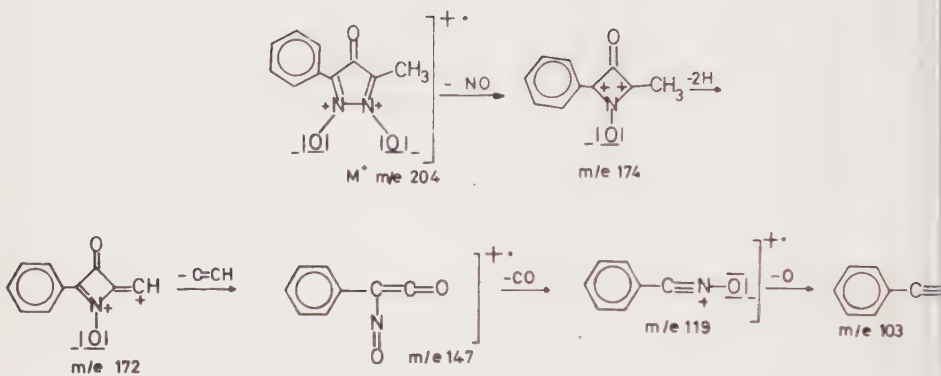


Abb. 29 : Massenspektrum von 63a



Schema 13 : Massenspektrometrischer Zerfall von 63a

Das Ringketon 28a zerfällt im Massenspektrometer unter NO-Abspaltung in das Vier-Ring-System m/e 174, welches über ein α -Nitroso-keten (m/e 147) zu Benzonitriloxid (m/e 119) und Benzonitril (m/e 103) weiter gespalten wird.

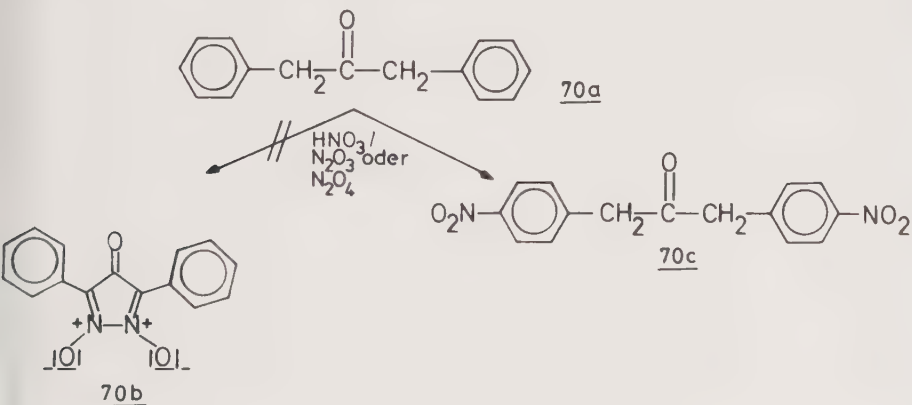


Schema 14 : Massenspektrometrischer Zerfall von 28a

IV.

Umsetzung von aktivierten Methylenverbindungen mit Distickstofftrioxid oder flüssigem Distickstofftetroxid

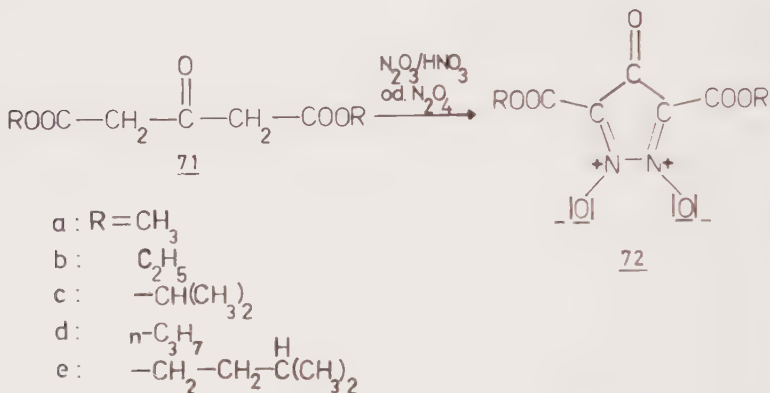
a.) Die Darstellung der Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide sollte eigentlich vereinfacht werden können, indem man z.B. Distickstofftetroxid oder Distickstofftrioxid auf Dibenzylketon 70a einwirken läßt. Bei der Umsetzung von 70a erhielt ich jedoch nicht das erwartete Ringketon 70b, sondern das Bis-(4-nitro-benzyl)-keton 70c ³⁶⁾. Es hat also lediglich eine Kernnitrierung stattgefunden.



b.) Verwendet man jedoch Acetondicarbonsäureester, so schließt sich mit N_2O_3 oder N_2O_4 der Ring.

Ich ließ in eine gekühlte Lösung von Acetondicarbonsäureester in Äther langsam ebenfalls eisgekühlte N_2O_3 -haltige Salpetersäure zutropfen. Nach kurzer Zeit fielen an der Eintropfstelle gelbe Kristalle aus, welche nach dem Umkristallisieren

aus Aceton rein isoliert werden konnten (72a-e). Bei der Umsetzung des n-Propylesters konnte ich erstmalig ein flüssiges, destillierbares Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid (72d) fassen.



Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren zeigte eindeutig, daß es sich wie unter Kapitel III um die symmetrische Diazacyclopentadienon-Struktur handelt. So findet man für 72a in Aceton- d_6 im ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal bei $\delta = 3,95$ ppm für die magnetisch äquivalenten Methyl-Protonen. Das Äthylester-Produkt sowie das Diisopropyl- (Abb. 30) und das n-Butyl-Produkt verfügen ebenfalls über identische Gruppen. Beim n-Propyl-Oxydationsprodukt 72d liegen etwas andere Verhältnisse vor. Auch bei hohen Temperaturen ist im ^1H -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der n-Propyl-Gruppen zu beobachten, die offensichtlich durch konformative Abweichung bedingt ist (Abb. 31).

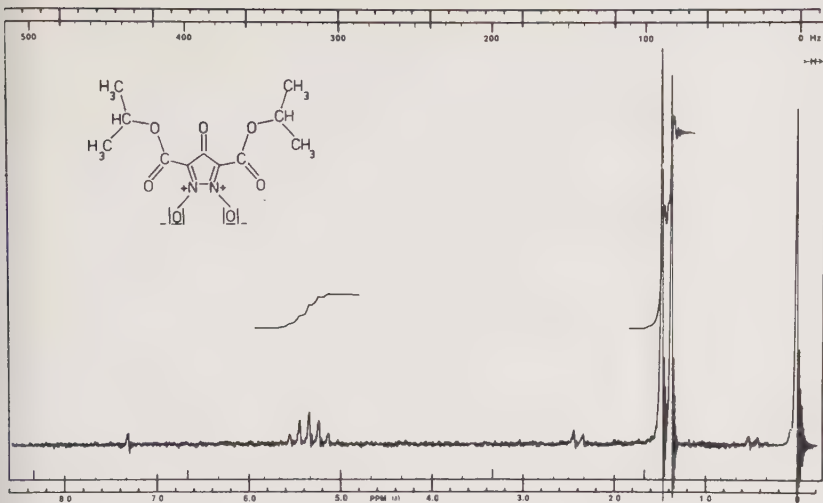


Abb. 30 : ^1H -NMR-Spektrum von 72c in CDCl_3

Dennoch ist dieser Verbindung die symmetrische Struktur zuzuordnen, da die IR-Spektren und das UV-Haupt-Maximum mit den Daten der anderen Produkte übereinstimmen.

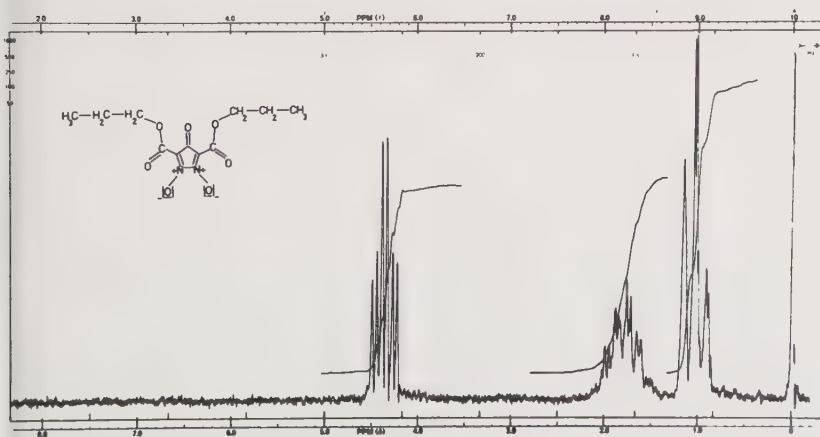


Abb. 31 : ^1H -NMR-Spektrum von 72d in CCl_4

Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen die im Ring befindliche Carbonylbande im Bereich von $1650 - 1670 \text{ cm}^{-1}$, eine Ester-Carbonyl-Schwingung ist bei 1710 und 1740 cm^{-1} anzutreffen. Eine asymmetrische und symmetrische Bande der C-O-C-Gruppe ist bei 1230 und 1099 cm^{-1} zu beobachten (Abb.

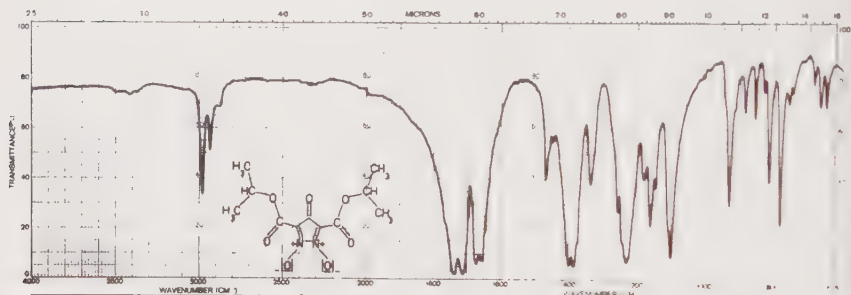


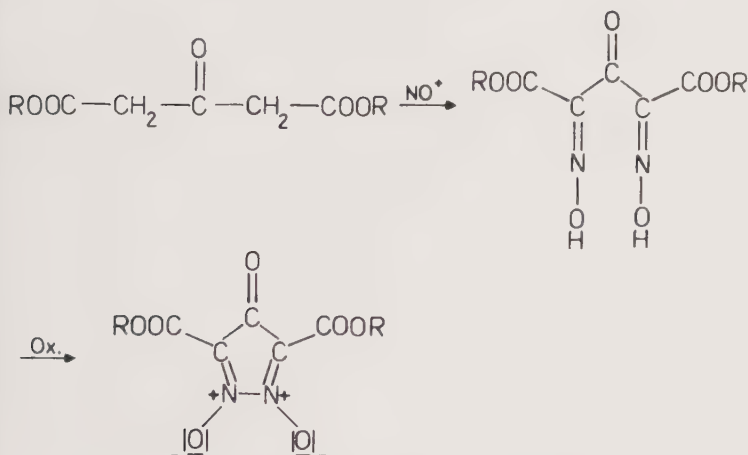
Abb. 32 : IR-Spektrum (KBr-Tablette) von 72c

Bei der Registrierung der UV-Spektren beobachtet man UV-Maxima bei 355, 283 und 229 nm. Im Gegensatz zu den Phenyl-substituierten Produkten ist eine Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen in n-Hexan nicht festzustellen (Tab. 9).

Verb.	UV-Max.(nm)		Schmp (°)
	in Methanol	in n-Hexan	
72a	355 283 229	355 282	178 - 180
72b	355 283 229	355 282	118 - 119
72c	356 283 228	356 283	99 - 101
72d	283	283	Sdp. 0,2 ^{135°}
72e	356 283 230	356 283	103 - 105

Tabelle 9

Aktive Methylengruppen, die von C=O-Gruppen umrahmt sind, reagieren allgemein mit NO^+ -haltiger Salpetersäure oder salpetriger Säure zu den Isonitrosoverbindungen, welche zu den Dioximen tautomer sind. Analog kann man bei der Einwirkung von N_2O_3 -haltiger Salpetersäure auf Acetondicarbonsäureester eine Di-isonitrosoverbindung formulieren, welche anschließend zum Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid weiter oxydiert wird ³⁷⁾.

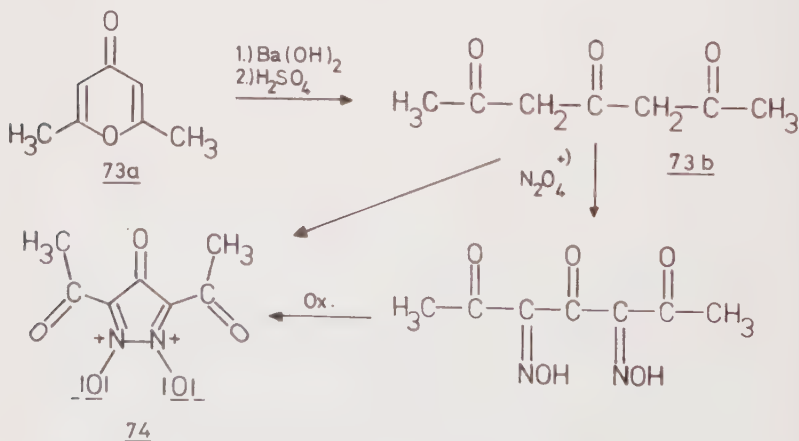


Zersetzungsreaktion

Bei der vorsichtigen thermischen Zersetzung sämtlicher alkoxy-carbonyl-substituierten Diazacyclopentadienone konnte Blausäure und nitrose Gase nachweisen. Beim Versuch, die Ring-carbonyl-Gruppe mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in schwefelsaurem Milieu umzusetzen, erhielt ich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons. Eine Oximierung der Produkte führte zu Acetonoxim (Oximierung im schwach Saurem). Behandelte ich schließlich alle alkoxy-carbonyl-substituierten Ringketone mit

Ammoniumchlorid in Äthanol 1 Stunde lang bei 80° , so konnte ich neben einer Entwicklung von nitrosen Gasen im Destillat Aceton sowohl gaschromatographisch als auch als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen. Auf Grund dieser Analysenergebnisse kann man mit Sicherheit annehmen, daß diese Verbindungen im schwach saurem Milieu unter Erwärmung auf ca. 80° in Acetondicarbonsäure $\longrightarrow$ Aceton und nitrose Gase zerfallen. Versuche zur Kondensation an der Ringcarbonylgruppe mit Cyanessigester, N,N'-Dimethyl-barbitursäure oder Malonester verliefen erfolglos; es trat lediglich Zersetzung ein.

c.) Bei der Umsetzung von Bis-acetylaceton 73b, das ich nach FEIST ³⁸⁾ aus 2,6-Dimethyl- γ -pyron 73a herstellte, mit flüssigem Distickstofftetroxid in absolutem Äther erhielt ich gelbe Kristalle, welche ich nach $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischer Analyse als 3,5-Diacetyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 74 identifizierte.



+) N_2O_4 ist als Nitrosylnitrat ($\text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$) aufzufassen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 33) zeigt in Aceton- d_6 ein Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 2,6$ ppm. Das IR-Spektrum liefert die bereits bekannten charakteristischen Banden dieser Ring-systeme.

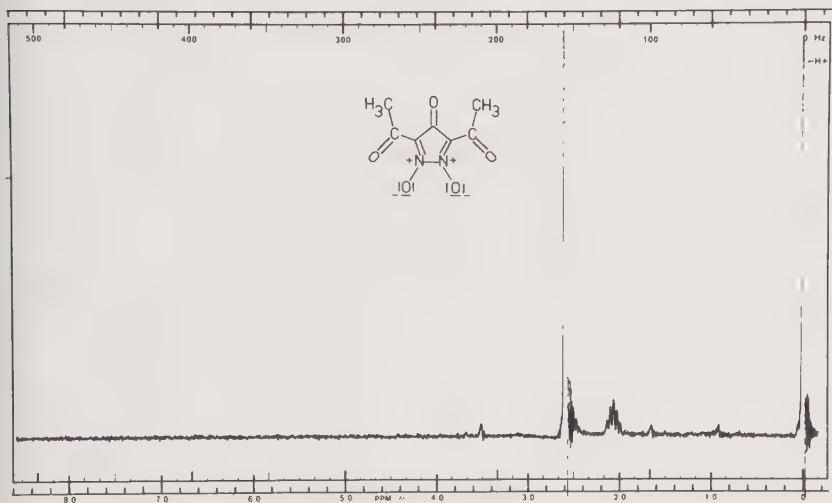
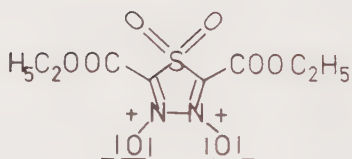
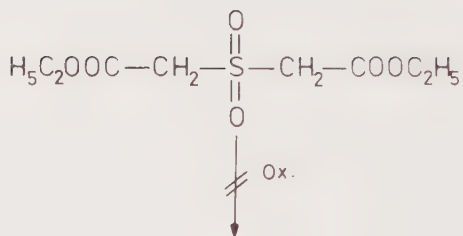


Abb. 33 : ^1H -NMR-Spektrum von 74 in Aceton- d_6 /DMSO- d_6 1:1

Im UV-Spektrum befindet sich das Hauptmaximum bei 248 nm mit Nebenmaxima bei 324 und 390 nm in Methanol. Eine negative Solvatochromie in apolaren Lösungsmitteln ist nicht zu beobachten.

Die Darstellung des analogen Sulfons aus Sulfodiessigsäure-äthylester 75 schlug fehl. Weder eine Behandlung mit flüssigem Distickstofftetroxid noch N_2O_3 -haltiger Salpetersäure führte zu dem gewünschten Produkt. Der Sulfodiessigsäureäthylester konnte im Ansatz unverändert zurückgewonnen werden.

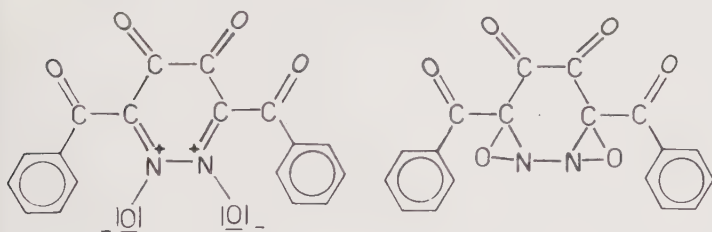


V.

3,6-Disubstituierte 4,5-Dioxo-4,5-dihydropyridazine

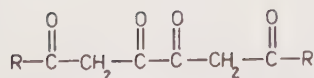
a.) Darstellung der Oxalyl-Verbindungen

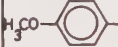
Ich ging nun von der Überlegung aus, daß auch ähnlich gebaute Verbindungen mit 2 benachbarten C=O-Gruppen Ringschlüsse liefern sollten. Bei der Umsetzung von Oxalyl-diacetophenon mit flüssigem Distickstofftetroxid in Äther erhielt schon VIRGIN ³⁹⁾ eine rot-gelbe kristalline Substanz, bei der er folgende Strukturmöglichkeiten diskutierte:



Ich untersuchte durch Variation der Substituenten in 3- und 6-Stellung die präparative Anwendungsbreite dieser Reaktion auf durch benachbarte C=O-Funktionen aktivierte Methylen-Gruppen. Die Einführung variabler Substituenten in 3- und 6-Position sollte zugleich durch ¹H-NMR-Spektroskopie einen eindeutigen Strukturbeweis für dieses Ringsystem liefern.

Zunächst stellte ich einige Oxalyl-Verbindungen durch Claisenkondensation nach P.F. SCHMIDT ⁴⁰⁾ dar (Tab. 10).



Verb.	R	Schmp(°)
<u>75a</u>		180-182
<u>75b</u>		175-177
<u>75c</u>		118-120
<u>75d</u>		180-182
<u>75e</u>		198-200
<u>75f</u>		170-172
<u>75g</u>		200
<u>75h</u>		210-212
<u>76a</u>		120-122
<u>76b</u>		76-78
<u>76c</u>		175
<u>76d</u>		Rohprodukt
<u>76e</u>		Rohprodukt
<u>76f</u>		120-125

Die Oxalyl-Verbindungen (Tetraketone) sind gelbe kristalline Substanzen und nur in reichlich Chloroform und Benzol einigermaßen gut löslich.

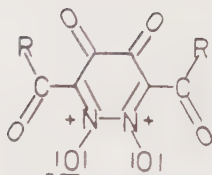
Im ^1H -NMR-Spektrum von 75a in Deuteriochloroform tritt das Signal eines vinylen Protons bei $\delta = 7,16$ ppm als Singulett auf. Methylen-Protonen sind nicht aufzufinden. Ein enolisches OH-Proton konnte ich bei $\delta = 15$ ppm registrieren. Die Substanz liegt demnach in der reinen Enolform vor. Das aromatische Multiplett ist erwartungsgemäß im Verhältnis 2 : 3 aufgespalten (Abb. 34). Nahm ich nun von 75a ein ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ auf, so fand ich ein vinylisches Proton bei $\delta = 6,39$ ppm; ein enolisches OH-Proton ist offenbar durch H/D-Austausch nicht mehr nachzuweisen. Bei $\delta = 3,72$ ppm liegt ein Quadruplett, welches vier Methylen-Protonen zuzuordnen ist (Abb. 35).

Tabelle 10

werden, und zum anderen sollte evtl. eine Wechselwirkung zwischen Dimethylsulfoxid und den Carbonyl-Gruppen die chemische Umgebung der geminalen Methylen-Protonen verändern können. In Keto-Enol-Gleichgewichte waren auch bei den anderen Oxalyl-Verbindungen zu beobachten. An Hand der Integrale versuchte ich bei 75a, die Konzentration von Enol- und Keto-Form zu ermitteln. Nach Aufnahme von drei verschiedenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit der gleichen Konzentration an 75a erhielt ich jeweils etwas abweichende Konzentrationswerte, welche im Mittel das Verhältnis Enol- zu Keto-Form 1 : 1 ergaben (Abb. 35). Aus dem Verhältnis der CH_2 -Intensität der Keto-Form zur CH -Intensität der Enol-Form kann man eine eindeutige Aussage über die prozentuale Zusammensetzung eines tautomeren Gemisches ableiten⁴¹⁾.

b.) Oxydation der Oxalyl-Verbindungen

In Anlehnung an die Vorschrift von VIRGIN³⁹⁾ behandelte ich die in Tabelle 10 aufgeführten Tetraketone mit flüssigem Distickstofftetroxid in absolutem Äther bei -10° . Nach ca. 30 min Reaktionszeit erhielt ich bei 75a-h und 76a-c gelbe bis kupferfarbene Kristalle, die nach dem Absaugen aus absolutem Aceton schonend umkristallisiert wurden (Tab. 11). Der Reaktionsablauf sollte in analoger Weise wie bei der Umsetzung von Acetondicarbonsäureester mit Distickstofftetroxid erfolgen.



Verb.	R	Schmp. (°)	Ausb. %
<u>77</u>		108	65
<u>78</u>		104 - 106	48
<u>79</u>		120 - 122	55
<u>80</u>		93 - 95	45
<u>81</u>		116 - 118	42
<u>82</u>		140 - 142	38
<u>83</u>		137 - 139	45
<u>84</u>		110 - 112	36
<u>85</u>	H ₃ C-	95 - 97	36
<u>86</u>	H ₅ C ₂ -	85 - 87	48
<u>87</u>		108 - 110	25

Tabelle 11

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt Verbindung 77 in Aceton-d₆ eine Aufspaltung der Phenyl-Protonen im Verhältnis 2:3. Bei der Aufnahme eines Protonenresonanz-Spektrums von 78 fand ich für die Methyl-Gruppen ein einziges Signal bei δ = 2,48 ppm,

für Verbindung 79 ein Signal für die Methoxy-Gruppe bei $\delta = 3,95$ ppm (Abb. 36) und für Substanz 80 ein Signal bei $\delta = 2,58$ ppm in CDCl_3 . Beträgt $R = \text{CH}_3$ (85) so liegt das

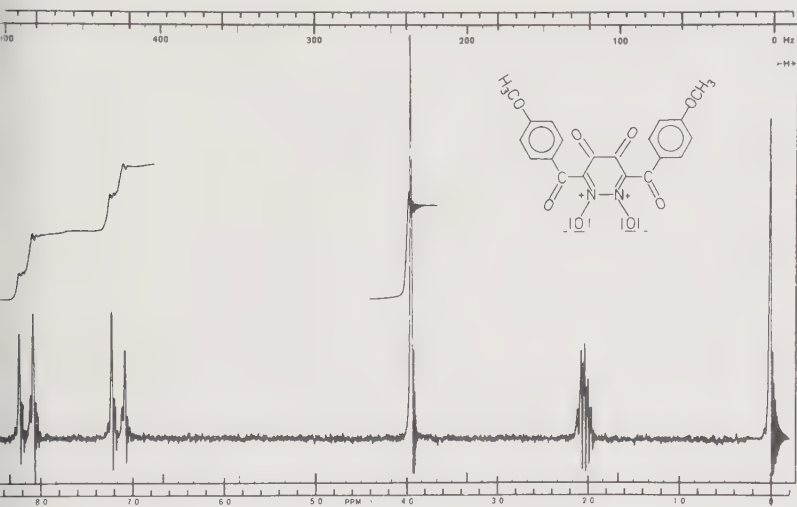


Abb. 36 : ^1H -NMR-Spektrum von 79 in Aceton-d_6

Signal für die äquivalenten Methyl-Gruppen in $\text{DMSO-d}_6/\text{Aceton-d}_6$ 1:1 bei $\delta = 2,26$ ppm. Bei Verbindung 86 tritt beim Lösen bereits Zersetzung ein. Das Protonenresonanz-Spektrum von 87 (Abb. 37) zeigt ein Signal für die in 2-Stellung vorhandenen Methyl-Gruppen am Dioxan-Gerüst bei $\delta = 1,20$ ppm. Die beiden Protonen am C_3 des Dioxan-Ringes koppeln geminal (vier Signale mit dem Schwerpunkt bei $\delta = 4,85$ ppm). Die beiden benachbarten Methylen-Protonen am C_5 und C_6 bilden ein A_2B_2 -System mit den Schwerpunkten bei $\delta = 3,7$ und $\delta = 4,33$ ppm ($J = 12$ Hz). Der Dioxan-Ring sollte in einer starren Konformation vorliegen ^{+) ,}

<sup>+) E. Caspi, Th.W. Wittstruck, D.M. Piatak,
J.org.Chem. 27, 3183 (1962)</sup>

wobei die geminalen Protonen-Paare einen Winkel von ca. $80 - 90^\circ$ zueinander bilden und somit nach der Karplusgleichung eine vicinale Kopplung entfällt. Der ankondensierte Pyridazin-Ring führt jedoch zu einer geringen Veränderung der chemischen Umgebung beider geminaler Protonen-Paare und erklärt das Auftreten der kleinen Kopplungskonstanten von 2 Hz. Somit sollten die Protonen am C_5 und C_6 im Dioxan-Ring aus zwei AB-Einheiten bestehen.

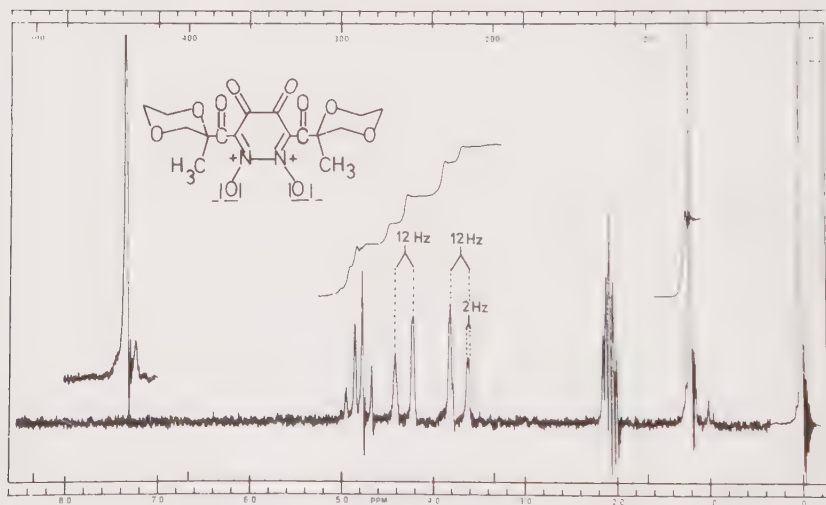


Abb. 37 : ^1H -NMR-Spektrum von 87 in Aceton-d_6

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 81 erscheinen die para-ständigen Fluoratome (CFCl_3 als äußerer Standard) als ein Signal bei 100,34 ppm (Abb. 38). Bei der Dehnung zeigen die Fluoratome ein Multiplett, welches durch Kopplung mit den Phenylprotonen entstanden ist. Die Kopplungskonstanten betragen 8 Hz für die ortho-Kopplung und 7 Hz für die meta-Kopplung.

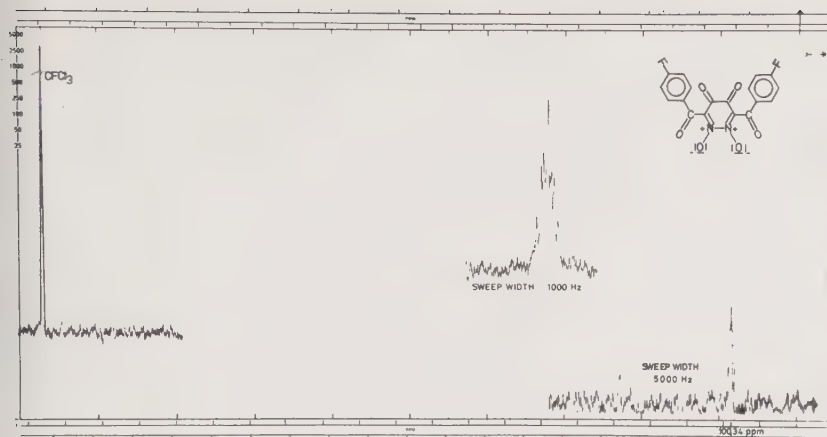


Abb. 38 : ^{19}F -NMR-Spektrum von 81 in DMSO-d_6 , CFCl_3 als äußerer Standard

Die IR-Spektren dieser Verbindungsklasse zeigen im Bereich von $1700 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ die Carbonyl-Banden der in 3- und 6-Stellung befindlichen Carbonyl-Gruppen. Eine breite, manchmal auch aufgespaltene Bande um $1630 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ ordne ich den beiden C=O -Gruppen im Ring und der C=N -Streckschwingung ($1685 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) zu. Eine N-Oxid-Streckschwingung ist bei $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ anzutreffen (Abb. 39).

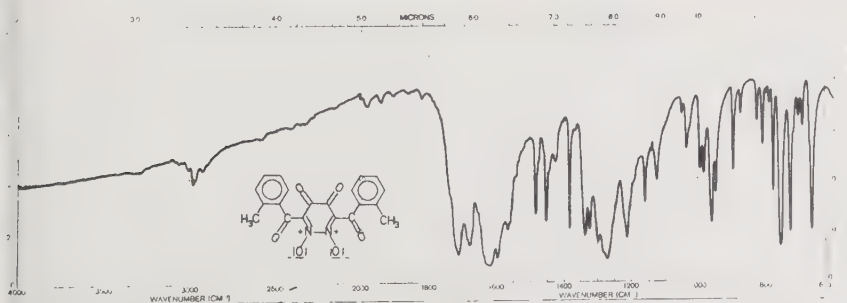


Abb. 39 : IR-Spektrum (KBr-Tablette) von 80

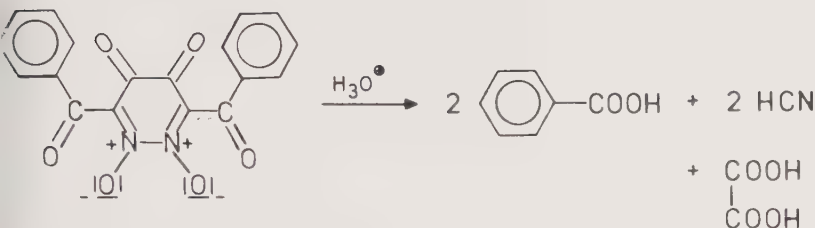
Die gute Übereinstimmung der IR-Spektren mit denen der Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide bestätigten erneut die cyclische Azin-bis-oxid-Struktur.

Bei der Registrierung von UV-Spektren findet man z.B. bei Verbindung 81 in Methanol ein Maximum bei 268 nm mit einem Nebenmaximum bei 316 nm. Eine Schulter ist bei 191 nm zu beobachten. In n-Hexan liegt das Hauptmaximum bei 272 nm, eine Schulter ist bei 288 nm angedeutet. Auch bei dieser Substanzklasse ist also wie bei den Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxiden eine schwache negative Solvatochromie zu beobachten.

c.) Zersetzungsreaktion

Der theoretische Stickstoffgehalt des Gesamtmoleküls von 77 wurde durch Verseifen mit 50proz. Schwefelsäure zu 85 % wieder gefunden. Nach der Hydrolyse konnte ich Benzoesäure nachweisen. Die Verbindungen 78 und 79 lieferten unter den gleichen Bedingungen Tolylsäure und Anissäure. Nach eingehender Untersuchung identifizierte ich noch Oxalsäure. Erhitzte ich Verbindung 77 ohne Rückfluß mit 50proz. Schwefelsäure, so zeigte die Benzidin-Kupfer-acetat-Probe Blausäure an. Unterwarf ich den verseiften Ansatz von 77 einer Wasserdampfdestillation, so erfaßte ich durch UV-spektroskopische Messung 2 Mol Benzoesäure. Eine quantitative Blausäure-Bestimmung nach Liebig ergab 1,8 Mol Blausäure. Danach führt die saure Hydrolyse zu einer Ablösung der beiden Benzoyl-Reste vom Ring durch Angriff je eines Moleküls H_2O an beiden Carbonyl-Gruppen.

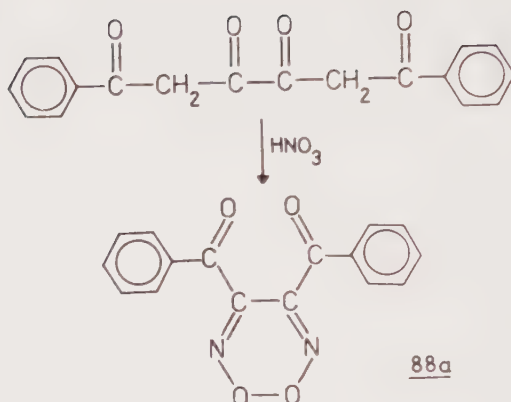
Das 6-Ringsystem zerfällt dann summarisch weiter unter Abspaltung von 1 Mol Oxalsäure, Wasser und 2 Mol Blausäure. Auf Grund der erfaßten Zersetzungsprodukte scheint mir folgende Zersetzungsreaktion im wäßrigen saurem Milieu möglich:



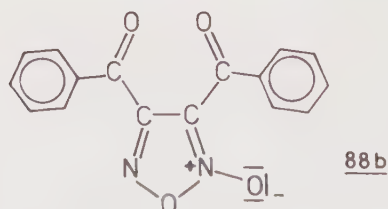
d.) Oxydation von Oxalyl-diacetophenon mit konzentrierter Salpetersäure

Läßt man nun anstelle von N_2O_4 konzentrierte Salpetersäure auf Oxalyl-diacetophenon einwirken, so entsteht nach VIRGIN ⁴²⁾ u.a. das Diphenyldinitrosacyl 88a. VIRGIN und WIDMAN ⁴²⁾ geben an, daß bei dieser Reaktion zuerst Nitrierung eintritt und die gebildete Nitro-Verbindung sofort unter Oxalsäure-Abgabe zu Diphenyldinitrosacyl führt.

Ich arbeitete die von den oben genannten Autoren angegebene Vorschrift nach und isolierte nach mehrwöchigem Stehenlassen bei Raumtemperatur schwach gelb gefärbte rhomboedrische Kristalle. Die IR-spektroskopische Analyse zeigte C=O- und C=N-Banden im Bereich von $1680 - 1580 \text{ cm}^{-1}$. Bei 1335 cm^{-1}



war eine starke N-Oxid-Bande zu beobachten. Da die CHN-Analyse mit der von den Autoren angegebenen Verbindung übereinstimmte, sollte die Summenformel dieser Substanz richtig sein. Durch Vergleich der IR-spektroskopischen Daten von BOYER und Mitarbeitern ⁴³⁾ mit Furoxanen konnte ich durch Schmelzpunkt (87°) und Mischschmelzpunkt mit synthetisiertem Vergleichsmaterial ⁴⁴⁾ das VIRGINSCHE Diphenyl-dinitrosacyl als Dibenzoyl-furoxan 88b identifizieren.



Zusammenfassung

Bei einigen aromatischen, heteroaromatischen sowie α,β -ungesättigten Aldoximen sind die isomeren Strukturen durch gezielte Synthese, präparative DC und ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig geklärt worden.

Den Oxydationsprodukten aromatischer Aldoxime konnte die Aldoximanhydrid-N-oxid-Struktur durch ^1H -NMR-Spektroskopie und Spaltungsreaktionen sowie massenspektrometrisch zugeordnet werden.

Styryl-n-alkyl- und Styryl-phenyl-ketoxime schließen mit NO-haltigen Oxydationsmitteln den Ring zu den Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxiden und deren Oximen. Dabei hat sich gezeigt, daß flüssiges Distickstofftetroxid oder salpetrige Säure/Salpetersäure ausschließlich Ringketone ergeben, während salpetrige Säure und Eisessig zu Ringketon und Ringoxim führen.

Styryl-isopropyl-, Styryl-tert.-butyl- sowie Thenyliden-isopropyl- oder Thenyliden-tert.-butyl-ketoxime bilden aus sterischen Gründen lediglich Ringketone. Bei m-methyl-substituiertem Styryl-phenyl-ketoxim ist unter den Oxydationsbedingungen noch Ringketon und Ringoxim-Bildung zu beobachten, während das o-methyl-substituierte Styryl-phenyl-ketoxim nur noch das Ringketon liefert.

Pentafluorphenyl-butenon-oxime ergaben keine kristallinen Oxydationsprodukte. Bei der Darstellung dieser Oxime aus Pentafluorbenzaldehyd und Aceton wurde ein Fluor-Austausch in p-Stellung beobachtet, welcher durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestätigt wurde.

2-Naphthyl-alkenon-oxime sowie 1-(3-Thionaphthyl-) 1-buten-3-on-oxim ließen sich mit oben genannten Oxydationsmitteln zu Ringketon und Ringoxim oxydieren. In diesem Zusammenhang konnte die Konfigurationszuordnung der Oxime eindeutig bestimmt werden.

Durch Synthese auf zwei verschiedenen Wegen war an einigen Beispielen gezeigt worden, daß die Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide symmetrischen Molekülbau besitzen.

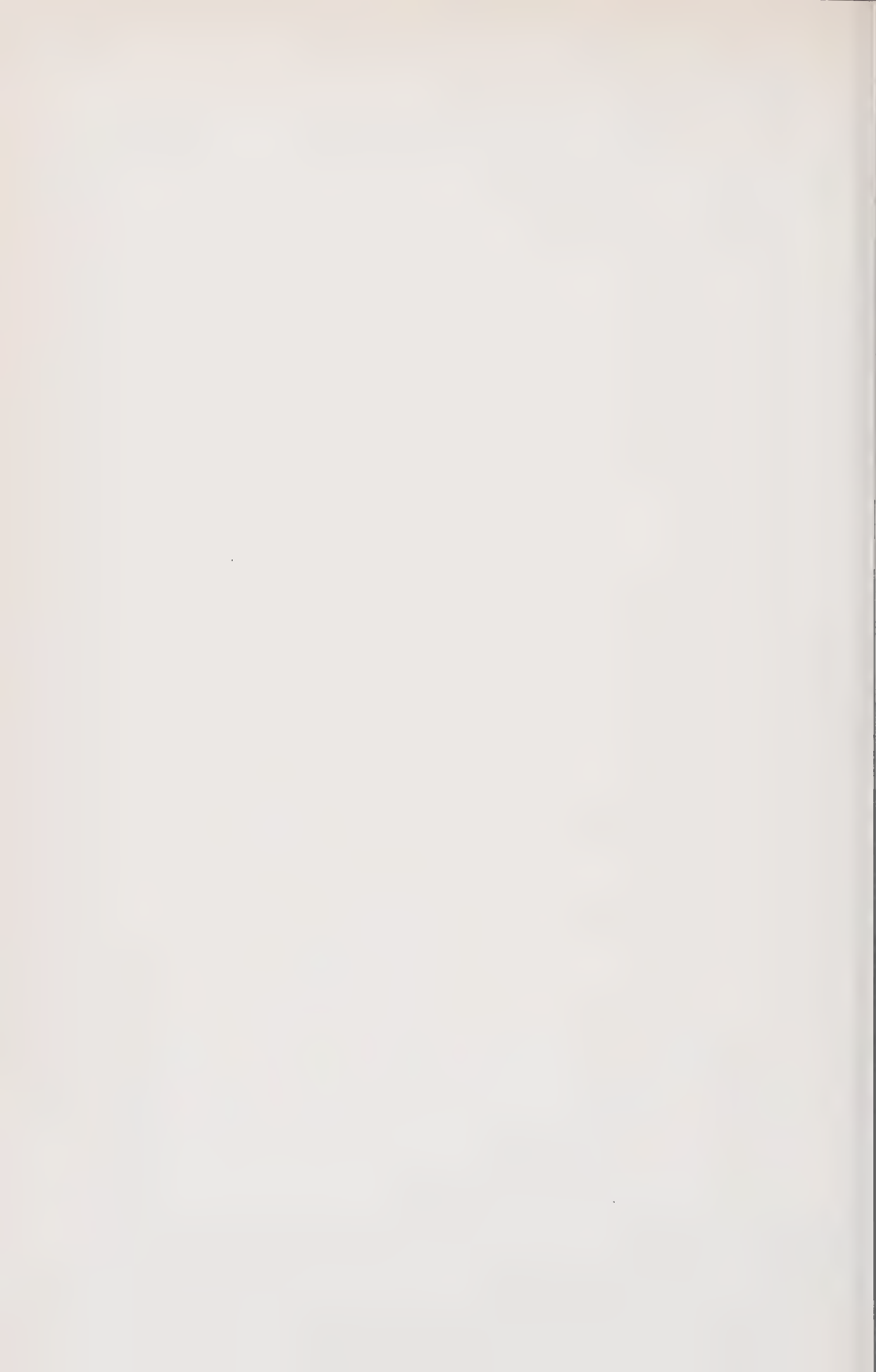
Schwefelsaure Hydrolyse-Versuche an diesem Ringsystem und quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte sollten eine Spaltung des Moleküls in ein aromatisches Nitril und ein Nitro-keten wahrscheinlich machen. Massenspektroskopische Untersuchungen ergänzten die hydrolytische Spaltungsreaktion.

Bei der Einwirkung von N_2O_3 -haltiger Salpetersäure oder flüssigem Distickstofftetroxid auf Acetondicarbonsäureester erhält man symmetrische 3,5-Dialkoxycarbonyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide. Bisacetyl-aceton bildet mit flüssigem Distickstofftetroxid die entsprechende 3,5-Diacetyl-Verbindung.

Oxalyl-diacetophenon sowie einige andere Tetraketone, welche durch C=O-Gruppen aktivierte Methylen-Gruppen enthalten, reagieren mit Distickstofftetroxid zu den teilweise sehr explosiven 3,6-disubstituierten 4,5-Dioxo-4,5-dihydropyridazin-N,N'-dioxiden, deren Struktur und Spaltung im sauren Milieu geklärt werden konnten. Oxalyl-diacetophenon bildet durch Einwirkung von Salpetersäure Dibenzoyl-furoxan.

Versuche zur Isomerisierung an (E)- oder (Z)-Aldoximen zeigten, daß eine Gleichgewichtseinstellung unter Trifluoressigsäurekatalyse nach ca. 50-90 min erreicht ist. Die Isomerisierung konnte durch 1H -NMR-Spektroskopie und UV-Messung verfolgt werden.

Praktischer Teil



Allgemeine Bemerkungen

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät 257 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Charakteristische Banden der IR-Spektren sind in cm^{-1} angegeben. Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit Kernresonanzspektrometern T-60 und A-60-A der Fa. Varian mit TMS als innerem Standard. Die Verschiebungswerte sind in ppm angegeben und beziehen sich auf die δ -Skala. (S = Singulett, Tr = Triplett, Qu = Quadruplett, M = Multiplett)

Die Aufnahme der ^{19}F -Kernresonanzspektren erfolgte mit dem Gerät XL-100 der Fa. Varian mit CF_3COOH oder CFCl_3 als äußeren Standard.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem GCMS-System Varian-Mat 111 bei 70 eV durchgeführt.

Die UV-Messungen wurden mit den Geräten Zeiss-Spektral-photometer RPQ 20 und PMQ II durchgeführt.

Dc-Trennungen erfolgten mit der Ausrüstung der Fa. Desaga.

Die Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Autoanalyser der Fa. Hewlett-Packard bestimmt.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Linström-Gerät ermittelt und sind unkorrigiert angegeben.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Benzaldoxim, 4-Methylbenzaldoxim, 4-Methoxybenzaldoxim und 4-Fluorbenzaldoxim ¹⁰⁾

In einem 250 ml Dreihalskolben werden eine Lösung von 14 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser und 0,2 Mol aromatischer Aldehyd eingetragen. Unter Eiskühlung werden 15 g Hydroxylamin-hydrochlorid während 15 min unter Rühren portionsweise zugegeben. Es wird so lange gerührt, bis die Masse erstarrt. Anschließend gibt man 500 - 800 ml Wasser hinzu, um eine klare Lösung zu erhalten. Zur Neutralisation wird ca. 1/2 Stunde lang Kohlendioxid eingeleitet. Das sich ausscheidende Öl wird in 4 Portionen mit insgesamt 200 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Rohprodukt des gewünschten Oxims.

Eine dc Kontrolle (DC-Platte mit Kieselgel GF₂₅₄ "Merck" beschichtet, Fließmittel: Benzol/Essigester 3:1) zeigte die Gegenwart der Isomerengemische an.

präparative dc Trennung:

4-Methylbenzaldoxim 1b

810 mg Gemisch lieferten: 590 mg (E)-Isomer, Fp. 76°
80 mg (Z)-Isomer, Fp. 107°

4-Methoxybenzaldoxim 1c

1,5 g Gemisch lieferten: 1,2 g (E)-Isomer, Fp. 64°
0,17 g (Z)-Isomer, Fp. 127°

4-Isopropylbenzaldoxim 1d

1,1 g Gemisch lieferten: 840 mg (E)-Isomer, Fp. 58°

30 mg (Z)-Isomer, Fp. 72°

4-Chlorbenzaldoxim 1f, 4-Brombenzaldoxim 1g wurden nach
HOUBEN-WEYL ⁺) dargestellt.

4-Nitrobenzaldoxim 1h konnte nach GABRIEL/HERZBERG ⁺⁺)
dargestellt werden.

Präparative dc Trennung der Oximgemische:

Die Trennung erfolgt auf Glasplatten 20 x 40 cm, die mit
einer Suspension aus 50 g Kieselgel GF₂₅₄ "Merck" und 100 ml
Wasser bestrichen sind und vor Verwendung 2 Stunden bei 110°
aktiviert werden. Man trägt in 2 cm Entfernung von der unteren
Kante mit einer Pipette 0,5 - 1,0 g Substanz in Benzol auf
und verwendet als Fließmittel Benzol/Essigester im Verhält-
nis 9:1. Nach zweimaligem Entwickeln sind die Isomere quan-
titativ getrennt. Danach werden die Zonen (obere Zone (E)-Isomer,
untere Zone (Z)-Isomer) unter UV-Licht markiert, abgeschabt
und mit Äther schonend extrahiert.

⁺) Methode nach Houben-Weyl, Band II, 4. Auflage, S. 446 (1953)

⁺⁺) S. Gabriel, M. Herzberg, Chem.Ber. 16, 2000 (1883)

Darstellung der reinen (Z)-Isomere einiger Aldoxime ¹²⁾

1 Mol aromatischer Aldehyd und 1 Mol (69,5 g) Hydroxylamin-hydrochlorid werden 3 Stunden in 300 ml Methanol am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Methanol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit trockenem Äther kräftig geschüttelt. Das Oxim-hydrochlorid kristallisiert sofort aus. Es wird schnell filtriert und mit abs. Äther gewaschen. Dann schüttelt man das Salz 1 min lang mit 500 ml eiskaltem Wasser, filtriert und löst sofort in Äther. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch Zugabe von etwas Petroläther kristallisieren die anti-Aldoxime in farblosen Nadeln aus.

(Z)-Benzaldoxim

10,6 g Aldehyd ergaben 3,8 g Oxim (31 % d.Th.)

Fp.: 128 - 130°

(Z)-4-Methyl-benzaldoxim

12,0 g Aldehyd ergaben 7,0 g Oxim (52 % d.Th.)

Fp.: 106 - 108°

(Z)-4-Methoxy-benzaldoxim

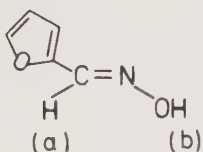
13,6 g Aldehyd ergaben 8,5 g Oxim (56 % d.Th.)

Fp.: 132 - 133°

(Z)-4-Chlorbenzaldoxim

5,52 g Aldehyd ergaben 2,0 g Oxim (33 % d.Th.)

(E)-Furfur-aldoxim 3¹³) +)



In einem Dreihalskolben werden 14 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser gelöst und mit 19,2 g (0,2 Mol) Furfural vereinigt. Der Ansatz wird auf -20° abgekühlt. Während 15 min werden 15 g Hydroxylamin-hydrochlorid unter Rühren portionsweise eingetragen bis die Masse erstarrt. Anschließend wird die Reaktionsmasse in 500 ml Wasser aufgelöst und Kohlendioxid bis zur Neutralisation eingeleitet. Das ausgeschiedene Öl wird in mehreren Portionen mit ca. 400 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entsteht eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, aus der sich nach 24stündigem Stehen im Eisschrank farblose Kristalle ausscheiden. Durch Waschen mit Petroläther kann der Niederschlag gereinigt werden.

Ausb.: 19,2 g Aldehyd ergaben 4 g Oxim (18 % d.Th.)

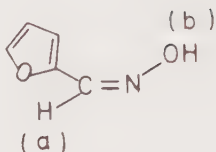
Fp.: 45° (mit Petroläther gewaschen), (E)-Isomer

$C_5H_5NO_2$ (111,1)

1H -NMR (DMSO- d_6): 8,1 ppm S (a), 11,4 ppm S (b)

+) Diese Vorschrift von Goldschmidt/Zanoli ergibt nicht das (Z)- sondern das (E)-Isomer!

(Z)-Furfur-aldoxim 3



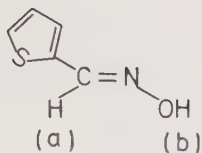
In eine ätherische Lösung von 11,0 g (E)-Furfur-aldoxim (0,1 Mol) leitet man unter Kühlung etwas Chlorwasserstoff ein, bis das Oxim-Salz vollständig ausgefallen ist. Es wird dann sofort abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen. Anschließend wird mit eisgekühltem Wasser geschüttelt, filtriert und erneut in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel schonend entfernt. Der Rückstand wird mit Petroläther gereinigt.

Ausb.: 11,0 g (E)-Furfur-aldoxim lieferten durch Umwandlung
5 g (Z)-Furfur-aldoxim (45 % d.Th.)

Fp.: 80 - 81° (mit Petroläther gewaschen)

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,24 ppm S (a), 12,00 ppm S (b)

(E)-Thiophen-aldoxim 2¹³⁾



Eine wäßrige Lösung von 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid wird unter Kühlung mit einer Lösung von 4 g Natriumhydroxid vermischt. In diese Mischung werden unter weiterer Kühlung und Rühren 1,9 g Thiophenalddehyd eingetragen. Sobald alles in Lösung gegangen ist, werden mit 9 g Natriumcarbonat, welches zu einem Brei mit etwas Wasser angerührt wurde, versetzt. Anschließend wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Man trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat, filtriert und entfernt den Äther schonend am Umlaufverdampfer. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Erkalten allmählich aus.

Ausb.: 1,9 g Thiophenalddehyd lieferten 550 mg Oxim (26 % d.Th.)

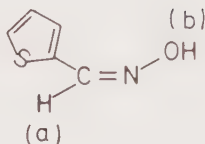
Fp.: 28 - 30° (mit Petroläther gewaschen), (E)-Isomer

C_5H_5NOS (127,2)

1H -NMR (DMSO- d_6): 8,4 ppm S (a), 11,2 ppm S (b)

Diese von GOLDSCHMIDT/ZANOLI angegebene Vorschrift ergibt nicht das (Z)- sondern das (E)-Isomer.

(Z)-Thiophen-aldoxim 2



Darstellung nach ZVILICHOWSKY/HELLER ¹²⁾.

2,24 g Thiophenaldehyd ergaben 3,5 g Oxim (14 % d.Th.)

Fp.: 48° (mit Petroläther gewaschen)

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,8 ppm S (a), 11,8 ppm S (b).

Die isomeren Zimtaldoxime sowie die isomeren 4-Methyl- und 4-Methoxy-zimtaldoxime wurden nach B. UNTERHALT ¹⁴⁾ synthetisiert und dc getrennt.

2-Furyl-acrolein wurde nach W. KÖNIG ¹⁾ synthetisiert.

Ausb.: 100 g Furfural ergaben 60 g 2-Furyl-acrolein (47 % d.

Fp.: 55 - 57°

C₇H₆O₂ (122,1)

2-Furyl-acrolein-oxim 5a,b

26 g 2-Furyl-acrolein werden in 250 ml Wasser suspendiert. Man gibt solange Äthanol hinzu, bis sich die Substanz gerade gelöst hat. Dann werden 14 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 50 ml Wasser und anschließend unter Rühren 24 g Natriumhydroxid in 100 ml Wasser zugegeben. Nach ca. 1 Stunde wird

+) W. König, Chem.Ber. 58, 2564 (1925)

die Lösung mit Kohlendioxid gesättigt. Das ausgefällte Oxim wird mit Äther extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet.

Ausb.: 26 g Aldehyd ergaben 17 g Oxim (59 % d.Th.)

Fp.: 85 - 87° (Äthanol)

präp. dc Trennung: 2,0 g Isomerengemisch lieferten:

1,1 g (E)-Isomer, Fp.: 106 - 107°

0,3 g (Z)-Isomer, Fp.: 146 - 148°

$C_7H_7NO_2$ (137,1)

UV-Maximum: (E)-Isomer: 297,8 nm ($\log \epsilon$: 4,52)

(Z)-Isomer: 308 nm ($\log \epsilon$: 4,33)

2-Thienyl-acrolein

2-Thienyl-acrolein wurde nach KESKIN/MILLER ⁴⁵⁾ synthetisiert.

Ausb.: 45 g Thiophenaldehyd ergaben 30 g 2-Thienyl-acrolein
(54 % d.Th.)

Sdp.: 1,0 85 - 98°, n_D^{20} : 1,6638

C_7H_6OS (138,2)

2-Thienyl-acrolein-oxim 6a,b ⁴⁵⁾

2,8 g (0,02 Mol) 2-Thienyl-acrolein und 2,8 g (0,04 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 40 ml Äthanol gelöst und mit 2,4 g Bariumcarbonat versetzt. Man erhitzt 8 Stunden unter Rühren am Rückflußkühler auf 70°, entfernt nach dem Erkalten den größten Teil des Lösungsmittels, versetzt mit Wasser und

⁴⁵⁾ H. Keskin, R.E. Miller, J.org.Chem. 16, 199 (1951)

extrahiert mit Methylenchlorid. Am Umlaufverdampfer wird die organische Phase eingeengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

2,8 g Aldehyd ergaben 1,5 g Oxim (49 % d.Th.)

Fp.: 100 - 102° (Äthanol)

präp. dc Trennung: 1,5 g Isomerengemisch lieferten:

750 mg (E)-Isomer, Fp.: 96 - 97°

300 mg (Z)-Isomer, Fp.: 142 - 143°

C₇H₇NOS (153,2)

UV-Maximum: (E)-Isomer: 307,8 nm (log ε : 4,45)

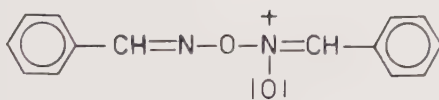
(Z)-Isomer: 314,5 nm (log ε : 4,25)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Oxydationsprodukte aromatischer Aldehyde ¹⁾

In eine Lösung von 50 m Mol aromatischem Aldoxim in 220 ml wasserfreiem Äther werden bei 0 - 5° im Verlauf von zwei bis drei Stunden 0,025 Mol (11,15 g) frisch hergestelltes Bleitetraacetat unter kräftigem Rühren portionsweise eingetragen. Man rührt dann noch eine halbe Stunde und nutscht die Hauptmenge des Produkts ab. Das Filtrat wird zur späteren Aufarbeitung aufgehoben. Den Rückstand wäscht man 10mal mit je 50 ml schwach essigsauerm Wasser auf der Nutsche. Zur vollständigen Entfernung der Bleisalze ist es erforderlich, den Rückstand laufend mit dem Spatel aufzukratzen. Der verbleibende gelblich-braune Rückstand stellt die Hauptmenge des rohen Oxydationsproduktes dar. Er wird etwa 40mal mit jeweils

10 ml Chloroform auf der Nutsche aufgeschlemmt, etwas stehen gelassen und abgesaugt, bis ein Tropfen des Filtrats beim Verdunsten keinen weißen Rückstand mehr hinterläßt. Die auf diese Weise im Verlauf von etwa zwei Stunden hergestellte gesättigte Lösung wird mit dem oben erhaltenen Ätherfiltrat versetzt und einige Stunden bei -30° gehalten. Die ausgefallenen Kristalle werden schnell und scharf abgesaugt und im Exsikator getrocknet. Ein Umkristallisieren aus reinem Chloroform führt unter Substanzverlust zu reinen Produkten.

Benzaldoximanhydrid-N-oxid 9



Eingesetzte Mengen: Benzaldoxim 6 g (0,05 Mol)

Bleitetraacetat 11,2 g (0,025 Mol)

Ausb.: 2,03 g (34 % d.Th.)

Fp.: 99 - 100° (Chloroform)

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240,3)

Ber.: C 69,90 H 5,10 N 11,65

Gef.: C 69,68 H 5,07 N 11,45

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1584 cm^{-1} 1575 cm^{-1} 1455 cm^{-1} 1089 cm^{-1} 1071 cm^{-1}

4 - Methyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid 10

Eingesetzte Mengen: 4-Methylbenzaldoxim 10 g
Bleitetraacetat 16 g

Ausb.: 4,8 g (48 % d.Th.)

Fp.: 104 - 105° (Chloroform)

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,3)

Ber.: C 71,62 H 6,01 N 10,44

Gef.: C 72,00 H 5,83 N 10,76

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1582 cm^{-1} 1426 cm^{-1} 1083 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$):

2,37 ppm S (CH_3), 2,42 ppm S (CH_3), 7,3 ppm M und

8,1 ppm M ($H_{arom.}$)

4 - Methoxy-benzaldoximanhydrid-N-oxid 11

Eingesetzte Mengen: 4-Methoxybenzaldoxim 7,69 g
Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 43,6 g (47 % d.Th.)

Fp.: 110 - 111° (Chloroform)

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ (300,3)

Ber.: C 63,99 H 5,37 N 9,33

Gef.: C 63,79 H 5,50 N 9,18

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1605 cm^{-1} 1594 cm^{-1} 1428 cm^{-1} 1074 cm^{-1} 1025 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$):

3,87 ppm S (OCH_3), 3,92 ppm S (OCH_3)

4 - Isopropyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid 12

Eingesetzte Mengen: 4-Isopropylbenzaldoxim 8,2 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 3,0 g (38 % d.Th.)

Fp.: 89° (Chloroform)

$C_{20}H_{24}N_2O_2$ (324,4)

Ber.: C 74,10 H 7,42 N 8,66

Gef.: C 73,64 H 7,85 N 8,44

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1585 cm^{-1} 1430 cm^{-1} 1075 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$):

1,25 ppm D, 1,30 ppm D (Schwerpunkte beider Dubletts der Isoprop.- CH_3 -Gruppen), J = 7 Hz

4 - Fluor-benzaldoximanhydrid-N-oxid 13

Eingesetzte Mengen: 4-Fluorbenzaldoxim 7,0 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 3,0 g (43 % d.Th.)

Fp.: 125 - 126° (Chloroform)

$C_{14}H_{10}F_2N_2O_2$ (276,2)

Ber.: C 60,87 H 3,65 N 10,14

Gef.: C 60,45 H 3,64 N 10,24

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1599 cm^{-1} 1575 cm^{-1} 1430 cm^{-1} 1069 cm^{-1}

4 - Chlor-benzaldoximanhydrid-N-oxid 14

Eingesetzte Mengen: 4-Chlorbenzaldoxim 7,8 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 2,0 g (26 % d.Th.)

Fp.: 111 - 113° (Chloroform)

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (309,1)

Ber.: C 54,39 H 3,26 N 9,06

Gef.: C 54,44 H 2,90 N 9,12

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1586 cm^{-1} 1430 cm^{-1} 1484 cm^{-1} 1085 cm^{-1}

4 - Brom-benzaldoximanhydrid-N-oxid 15

Eingesetzte Mengen: 4-Brombenzaldoxim 10,0 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 2,98 g (30 % d.Th.)

Fp.: 120 - 121°

$C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$ (398,2)

Ber.: C 42,24 H 2,53 N 7,04

Gef.: C 42,12 H 2,25 N 7,03

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1590 cm^{-1} 1483 cm^{-1} 1442 cm^{-1} 1086 cm^{-1} 1074 cm^{-1}

4 - Nitro-benzaldoximanhydrid-N-oxid 16

Eingesetzte Mengen: 4-Nitrobenzaldoxim 8,3 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 4,04 g (49 % d.Th.)

Fp.: 132 - 134°

$C_{14}H_{10}N_4O_6$ (330,5)

Ber.: C 50,91 H 3,05 N 16,96

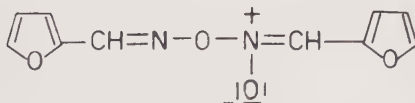
Gef.: C 50,54 H 3,15 N 16,36

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1595 cm^{-1} 1580 cm^{-1} 1605 cm^{-1} 1520 cm^{-1} 1342 cm^{-1}

1058 cm^{-1}

Furfur-aldoximanhydrid-N-oxid 17



Eingesetzte Mengen: Furfur-aldoxim 5,6 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 1,4 g (25 % d.Th.)

Fp.: 133 - 134°

$C_{10}H_8N_2O_4$ (220,2)

Ber.: C 54,54 H 3,66 N 12,72

Gef.: C 54,88 H 3,40 N 12,49

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1595 cm^{-1} 1555 cm^{-1} 1474 cm^{-1} 1035 cm^{-1} 1065 cm^{-1}

Thiophen-aldoximanhydrid-N-oxid 18

Eingesetzte Mengen: Thiophen-aldoxim 6,35 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 2,0 g (30 % d.Th.)

Fp.: 145 - 147°

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (252,3)

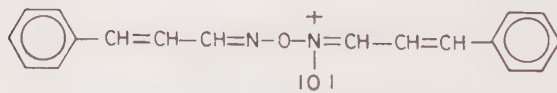
Ber.: C 47,57 H 3,19 N 11,11 S 25,42

Gef.: C 47,12 H 3,10 N 10,95 S 25,11

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1565 cm^{-1} 1494 cm^{-1} 1060 cm^{-1} 1050 cm^{-1}

Zimtaldoximanhydrid-N-oxid 19



Eingesetzte Mengen: Zimtaldoxim 6,7 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 1,0 g (15 % d.Th.)

Fp.: 130 - 132° (Chloroform)

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292,3)

Ber.: C 74,00 H 5,48 N 9,59

Gef.: C 73,75 H 5,23 N 9,36

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1602 cm^{-1} 1520 cm^{-1} 1394 cm^{-1} 1070 cm^{-1} 1048 cm^{-1}

4 - Methyl-zimtaldoximanhydrid-N-oxid 20

Eingesetzte Mengen: 4-Methylzimtaldoxim 8,0 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 1,0 g (12 % d.Th.)

Fp.: $123 - 125^{\circ}$

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320,4)

Ber.: C 74,98 H 6,29 N 8,74

Gef.: C 75,14 H 6,35 N 8,47

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1595 cm^{-1} 1505 cm^{-1} 1530 cm^{-1} 1395 cm^{-1} 1055 cm^{-1}
 980 cm^{-1}

4 - Methoxy-zimtaldoximanhydrid-N-oxid 21

Eingesetzte Mengen: 4-Methoxyzimtaldoxim 8,8 g

Bleitetraacetat 11,2 g

Ausb.: 0,96 g (11 % d.Th.)

Fp.: $128 - 130^{\circ}$

$C_{20}H_{20}N_2O_4$ (352,4)

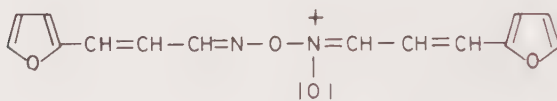
Ber.: C 68,16 H 5,72 N 7,94

Gef.: C 68,01 H 5,72 N 7,95

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1599 cm^{-1} 1505 cm^{-1} 1399 cm^{-1} 1052 cm^{-1} 1025 cm^{-1}

2-Furyl-acrolein-oximanhydrid-N-oxid 22



Eingesetzte Mengen: Furylacrolein-oxim 6,1 g

Bleitetetraacetat 11,2 g

Ausb.: 0,97 g (16 % d.Th.)

Fp.: 130 - 132°

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (272,3)

Ber.: C 61,76 H 4,44 N 10,28

Gef.: C 61,53 H 4,20 N 9,89

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1618 cm^{-1} 1525 cm^{-1} 1474 cm^{-1} 1400 cm^{-1} 1384 cm^{-1}
1058 cm^{-1}

2-Thienyl-acrolein-oximanhydrid-N-oxid 23

Eingesetzte Mengen: 2-Thienylacrolein-oxim 7,7 g

Bleitetetraacetat 11,2 g

Ausb.: 1,5 g (19 % d.Th.)

Sp.: 127 - 128°

$C_{14}H_{12}N_2O_2S_2$ (304,4)

Ber.: C 55,24 H 3,97 N 9,20 S 21,06

Gef.: C 55,33 H 3,96 N 9,16 S 20,72

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1599 cm ⁻¹	1542 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹	1405 cm ⁻¹
1350 cm ⁻¹	1075 cm ⁻¹	1060 cm ⁻¹	1048 cm ⁻¹	

Zersetzungsreaktion der Benzaldoximanhydrid-N-oxide

1.) Zersetzung in Kohlenstofftetrachlorid

500 mg Benzaldoximanhydrid-N-oxid 2 werden in 5 ml analysenreinem Kohlenstofftetrachlorid teilweise gelöst und 5 min lang im Wasserbad bei 70° belassen. Nach dem Erkalten wird die Lösung in NaCl-Küvetten IR-spektroskopisch vermessen.

Charakt. IR-Banden (NaCl-Küvette, CCl₄):

2290 cm⁻¹ : $\text{—C}\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{—}\overset{-}{\text{O}}\text{I}^-$ (Benzonitriloxid)

3590 cm⁻¹ : Oxim-OH, 950 cm⁻¹: Oxim-NO

2.) Darstellung von Benzonitriloxid

a.) aus Benzhydroximoylchlorid ²⁰⁾

In eine Mischung aus 10 g Benzaldoxim und 50 ml 8 n Salzsäure werden bei 0° ca. 5 - 10 min lang Chlor eingeleitet. Das sich dabei ausscheidende Benzhydroximoylchlorid wird abfiltriert und aus Cyclohexan umkristallisiert.

1 g reines Benzhydroximoylchlorid wird in 20 ml analysenreinem Kohlenstofftetrachlorid suspendiert, auf 0° abgekühlt und anschließend tropfenweise unter Schütteln mit 6 ml 14proz. wäßriger Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Danach trennt man die Kohlenstofftetrachlorid-Phase ab und trocknet über wasserfreiem Calciumchlorid bei 0°.

Ein IR-Spektrum zeigt in Kohlenstofftetrachlorid die charakteristischen Banden von Benzonitriloxid:

2290 cm⁻¹ 1368 cm⁻¹ 1096 cm⁻¹ 1029 cm⁻¹

b.) aus Phenylnitromethan ²¹⁾

Phenylnitromethan-Natrium:

3 g Phenylnitromethan werden in 10 ml absolutem Methanol gelöst und mit 1 g Natrium-methylat versetzt. Das gebildete Präzipitat wird schnell abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen.

Isolierung von Benzonitriloxid:

Man gibt zu einer Lösung von 100 mg Phenylnitromethan-Natrium in 2 ml 0,01 n Natronlauge tropfenweise 8 ml 3,5 M Schwefelsäure. Nach ca. 90 sec wird die Mischung mit der

gleichen Menge Kohlenstofftetrachlorid geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Ein IR-Spektrum in CCl_4 zeigt die oben angegebenen Banden von Benzonitriloxid.

5.) Zersetzung von Benzaldoximanhydrid-N-oxid in der Schmelze

a.) 500 mg Benzaldoximanhydrid-N-oxid werden in einem Halbmikroreagenzglas vorsichtig bis zur Schmelze erhitzt. Die entstehenden Gase werden unter Kühlung in verdünnte Essigsäure geleitet: Reaktion auf Nitrit bzw. nitrose Gase positiv. Die Schmelze wird als Film IR-spektroskopisch vermessen.

Charakteristische IR-Banden:

3210 cm^{-1} : Oxim-OH
2290 cm^{-1} : $\text{-C}\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{O}}$ -Bande von Benzonitriloxid
2220 cm^{-1} : CN-Bande von Benzonitril
1700 cm^{-1} : CO-Bande von Benzaldehyd

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4):

7,2 - 8,36 ppm: arom. Protonen
9,95 ppm: Aldehyd-Proton von Benzaldehyd
10,40 ppm: Oxim-OH-Proton

b.) Die Schmelze wird mit 6 n NaOH alkalisiert und mit etwas Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand (ölig) zeigt im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} (Benzaldehyd) und eine Nitrilbande bei 2220 cm^{-1} (Benzonitril).

Der alkalische Rückstand der Äther-Ausschüttelung wird mit 6 n HCl angesäuert und erneut mit wenig Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wird als Film IR-spektroskopisch vermessen:

Carbonyl-Bande bei 1690 cm^{-1} (Benzoessäure)

Oxim-Banden bei 3300 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 950 cm^{-1} .

Benzonitriloxid wurde bei dieser Aufarbeitung nicht mehr aufgefunden.

4.) IR-spektroskopische Untersuchung von Benzonitriloxid

Frisch hergestelltes Benzonitriloxid wird in der Kohlenstofftetrachlorid-Lösung am Umlaufverdampfer schonend konzentriert und sofort als Film (gelbes Öl) IR-spektroskopisch vermessen:

nach 3 min : starke Benzonitriloxid-Bande (2290 cm^{-1}),
schwache Benzonitril-Bande (als Schulter
bei 2220 cm^{-1})

nach 10 min: Abnahme der Intensität der Nitriloxid-Bande,
Anstieg der Intensität der Benzonitril-Bande.

nach 60 min: Benzonitril-Bande erreicht annähernd die
Hälfte der Intensität der Nitriloxid-Bande
(s. Abb.).

nach 8 Std.: Nur noch Benzonitril-Bande vorhanden



Abb. 40 : IR-Spektrum (Film) von Benzonitriloxid
nach 1 Std. Stehenlassen bei RT (Ausschnitt)

5.) Hydrolyse von Benzaldoximanhydrid-N-oxiden

a.) Hydrolyse mit 1proz. Schwefelsäure:

300 mg 9 werden in Gegenwart von 5 ml Kohlenstofftetra-
chlorid mit 10 ml 1proz. Schwefelsäure bei 100° am Rückfluß
erhitzt. Es werden in verschiedenen Zeitabständen IR-Spektren
in CCl_4 aufgenommen:

nach 10 min: Benzonitriloxid, Benzaldoxim, Benzaldehyd

nach 60 min: Benzaldoxim, Benzoesäure, Benzaldehyd,

kein Benzonitriloxid.

b.) Quantitative Erfassung des N-Gehaltes einiger Benzaldoximanhydrid-N-oxide

100 mg Benzaldoximanhydrid-N-oxid werden mit 20 ml 20proz. Schwefelsäure 1 Stunde am Rückfluß hydrolysiert. Der abgekühlte Ansatz wird in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt und nach dem Alkalisieren einer Wasserdampfdestillation unterworfen (nach WAGNER-PARNASS). Es werden 10 ml 0,1 n HCl vorgelegt und aus einer Feinbürette mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert.

100 mg binden 0,68 ml 0,1 n HCl, was 0,95 % N-Gehalt entspricht.

Hydrolyse mit 20 ml 50proz. Schwefelsäure:

100 mg binden 1,36 ml 0,1 n HCl, was 1,9 % N-Gehalt entspricht.

Hydrolyse mit 75proz. Schwefelsäure:

100 mg binden 3,14 ml 0,1 n HCl, was 4,4 % N-Gehalt entspricht.

Hydrolyse von 4 - Methyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid 10 mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure:

100 mg Verbindung 10 binden 2,78 ml 0,1 n HCl, was 3,9 % N-Gehalt entspricht.

Hydrolyse von 4 - Methoxy-benzaldoximanhydrid-N-oxid mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure:

100 mg 11 binden 1,93 ml 0,1 n HCl, was 2,7 % N-Gehalt entspricht.

Hydrolyse von 4 - Isopropyl-benzaldoximanhydrid-N-oxid mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure:

100 mg 12 binden 1,36 ml 0,1 n HCl, was 1,9 % N-Gehalt entspricht.

) Hydrolyse und Bestimmung des N-Gehaltes von Benzaldoxim,
Benzonitril, Benzonitriloxid, Benzhydroxamsäure und
Hydroxylamin-hydrochlorid

) 500 mg Benzaldoxim werden wie unter 5a.) beschrieben
in Gegenwart von Kohlenstofftetrachlorid hydrolysiert. Eine
IR-Analyse ergibt

nach 10 min: unverändertes Benzaldoxim, Benzonitril,
Benzaldehyd

nach 1 Std.: Benzaldoxim, Benzonitril, Benzoesäure

Nachweis auf Hydroxylamin positiv.

100 mg Benzaldoxim werden mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure
1 Stunde hydrolysiert.

100 mg binden 6,9 ml 0,1 n HCl, was 9,7 % N-Gehalt entspricht.

100 mg Benzaldoxim binden 4,28 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydro-
lyse mit 50proz. Schwefelsäure, was 6,0 % N-Gehalt entspricht.

) Quantitative Erfassung des N-Gehaltes von Benzonitril

100 mg Benzonitril werden mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure
1 Stunde hydrolysiert.

100 mg binden 9,42 ml 0,1 n HCl, was 13,2 % N-Gehalt entspricht.

100 mg Benzonitril binden 8,07 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydro-
lyse mit 50proz. Schwefelsäure, was 11,3 % N-Gehalt entspricht.

) Hydrolyse von Benzonitriloxid

100 mg Benzonitriloxid werden mit 5 ml Kohlenstofftetra-
chlorid und 5 ml 20proz. Schwefelsäure hydrolysiert.

Eine IR-Analyse ergibt: Benzhydroxamsäure, Benzoesäure;

Nachweis auf Hydroxylamin positiv.

100 mg Benzonitriloxid binden 0,49 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydrolyse mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure, was 0,68 % N-Gehalt entspricht.

100 mg Benzonitriloxid binden 0,23 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydrolyse mit 20 ml 50proz. Schwefelsäure, was 0,32 % N-Gehalt entspricht.

d.) Quantitative Erfassung des N-Gehaltes von Benzhydroxamsäure

100 mg Benzhydroxamsäure binden 0,32 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydrolyse mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure, was 0,45 % N-Gehalt entspricht.

100 mg Benzhydroxamsäure binden 0,15 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydrolyse mit 20 ml 50proz. Schwefelsäure, was 0,21 % N-Gehalt entspricht.

e.) Quantitative Erfassung des N-Gehaltes von Hydroxylamin-H

100 mg Substanz binden 3,93 ml 0,1 n HCl nach 1stdg. Hydrolyse mit 20 ml 75proz. Schwefelsäure, was 5,5 % N-Gehalt entspricht.

A Darstellung von Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxiden

1.) Allgemeine Vorschrift:

2,5 g Styryl-alkyl- oder Styryl-phenyl-ketoxim (dc rein!) werden mit 10 - 15 ml 15proz. Salpetersäure unter Zusatz von zwei Spatelspitzen Natriumnitrit 1 - 2 Tage lang bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die auf der Flüssigkeit schwimmende gelb- bis rot-braune Masse wird abfiltriert,

mit Äthanol angerieben und abgesaugt. Eine halb-kristalline Masse wird aus Äthanol, Benzol oder Dimethylformid/Äthanol umkristallisiert. Werden schmierige Rohprodukte erhalten, so erfolgt eine präparative dc Trennung: DC Platten mit Kieselgel PF₂₄₅ "Merck" beschichtet, Fließmittel: Benzol/Essigester 95:5.

Obere Zone: Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide

2.) Allgemeine Vorschrift:

2 g Styryl-alkyl- oder Styryl-phenyl-ketoxim werden in 20 ml absolutem Äther gelöst. Nach dem Abkühlen auf -5° werden innerhalb von 20 min 3 g flüssiges Distickstofftetroxid tropfenweise zugegeben. Man rührt dann noch 10 min und läßt das Reaktionsgefäß eine halbe Stunde lang bei Raumtemperatur offen stehen, bis sich ein Teil der nitrosen Gase verflüchtigt hat. Anschließend wird am Umlaufverdampfer eingeeengt und der schmierige rot-braune Rückstand chromatographiert (s.o.).

B Darstellung von Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim

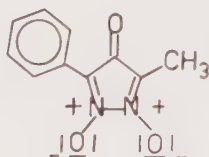
Allgemeine Vorschrift:

2 g α,β -ungesättigtes Ketoxim werden in 15 ml Eisessig gelöst. Man kühlt auf ca. 5° ab und läßt langsam unter Rühren 20 ml einer 2proz. wässrigen Natriumnitrit-Lösung zutropfen. Anschließend wird das oxydierte braun-rote schmierige Rohprodukt mit 20 ml Wasser vermischt, abgesaugt und mit etwas Äthanol gewaschen. Eine präparative dc Trennung (s.o.) ergibt:

obere Zone: Ringketon

untere Zone: Ringoxim

3-Phenyl-5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 28a ⁸⁾



2,5 g 1-Phenyl-1-buten-3-on-oxim lieferten nach Vorschrift
500 mg Ringketon (17 % d.Th.)

Fp.: 163° (Äthanol/Wasser)

2,5 g Oxim lieferten nach Vorschrift 2 durch präparative
de Trennung (Elution mit Methanol) 50 mg Ringketon (1,7 %
d.Th.)

3-Phenyl-5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim 28b

2 g Oxim lieferten 1,5 g Rohprodukt. Eine präparative de Trennung
nung ergab: 500 mg Ringoxim (Elution mit Aceton)

100 mg Ringketon (Elution mit Methanol)

Fp.: 274 - 276° (Äthanol)

3-Phenyl-5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 29a ⁸⁾

2,5 g Oxim lieferten nach Vorschrift 1 130 mg Ringketon
(4 % d.Th.)

Fp.: 86 - 87° (Äthanol)

2,5 g Oxim lieferten nach Vorschrift 2 durch de Trennung
60 mg Ringketon (2 % d.Th.)

-Phenyl-5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-oxim 29b⁸⁾

g Oxim lieferten 500 mg Rohprodukt. Eine dc Trennung ergab:

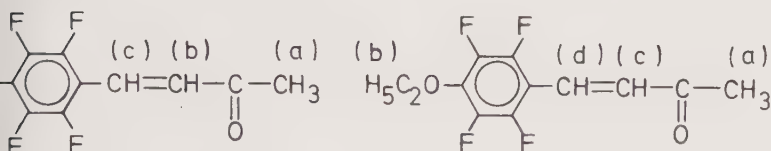
110 mg Ringketon (Elution mit Aceton)

80 mg Ringoxim (Elution mit Methanol)

p.: 240° (Äthanol)

-(Pentafluorphenyl-) 1-buten-3-on 31a und

-(4'-Äthoxytetrafluorphenyl-) 1-buten-3-on 31b



2,5 g Pentafluorbenzaldehyd werden mit 3,0 g Aceton, 30 ml Äthanol, 70 ml Wasser und 5,0 ml 10proz. Natronlauge einen Tag auf der Schüttelmaschine belassen. Man säuert mit verd. Schwefelsäure an, extrahiert mit Äther, trocknet über Calciumchlorid, entfernt den Äther am Rotavapor und destilliert den Rückstand (gelbgrünes Öl) an der Ölpumpe. Es fallen zwei Fraktionen an:

-(Pentafluorphenyl-) 1-buten-3-on 31a

Ausbeute: 0,4 g (13 % d.Th.)

Sdp._{0,1} = 70 - 72° , $n_D^{20} = 1,4911$

$C_{10}H_5F_5O$ (236,2)

Ber.: C 50,86 H 2,13

Gef.: C 50,95 H 2,28

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

2,33 ppm S (a), 6,90 ppm D (b), 7,42 ppm D (c); $J = 17 \text{ Hz}$

1-(4'-Äthoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on 31b

Ausb.: 0,95 g (29 % d.Th.)

Sdp._{0,2} = 108 - 110°, $n_D^{20} = 1,4911$

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_2$ (262,2)

Ber.: C 54,97 H 3,84

Gef.: C 54,91 H 3,76

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

1,44 ppm Tr und 4,37 ppm Qu (b), 2,34 ppm S (a), 6,85 ppm D

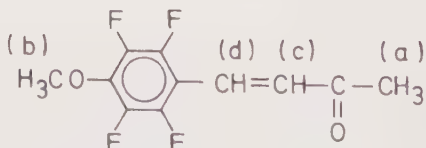
7,42 ppm D (d), $J = 17 \text{ Hz}$

$^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$):

2,6-F: 40,1 ppm Qu, 3,5-F: 56,2 ppm Qu, o-Kopplung : $J = 21 \text{ Hz}$

p-Kopplung : $J = 7 \text{ Hz}$

1-(4'-Methoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on 31d



2,5 g Pentafluorbenzaldehyd werden mit 3 g Aceton in Methanol kondensiert.

usb.: 0,2 g (7 % d.Th.) 31a

-(4'-Methoxytetrafluorphenyl-)1-buten-3-on:

usb.: 0,8 g (25 % d.Th.)

dp.: 0,15 = 93 - 95°

$D_{20}^{20} = 1,5218$

$^{11}\text{H}_8\text{F}_4\text{O}_2$ (148,2)

er.: C 53,23 H 3,25

ef.: C 52,40 H 3,13

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

2,30 ppm S (a), 4,13 ppm Tr (b), $J = 1,5$ Hz; 6,80 ppm D (c),

7,35 ppm D (d), $J = 17$ Hz

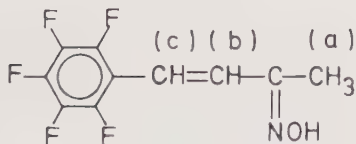
$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO-d_6):

2,6-F : 39,9 ppm Qu, 3,5-F : 56,5 ppm Qu

Darstellung der Oxime

Nach der Bariumcarbonat-Methode ⁴⁵⁾ (s.S.105)

1-(Pentafluorphenyl-)1-buten-3-on-oxim 32



2,8 g Keton 31a lieferten 2,3 g Oxim-Gemisch

präparative dc Trennung:

E)-Form: 650 mg, Fp.: 129-130°, $\lambda_{\text{max}} = 279,0$ nm (CH_3OH)

$C_{10}H_6F_5NO$ (251,2)

Ber.: C 47,82 H 2,41 N 5,58

Gef.: C 47,56 H 2,14 N 5,77

1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6):

2,11 ppm S (a), 6,68 ppm D (b), 7,72 ppm D (c), $J = 17$ Hz

^{19}F -NMR (DMSO- d_6):

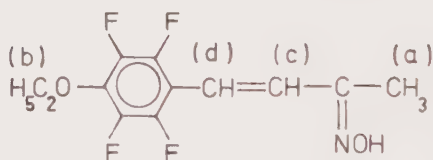
2,6-F: 40,4 ppm Qu, 4-F: 54,0 ppm Tr, 3,5-F: 60,7 ppm Sext.

(Z)-Form: 100 mg, Fp.: $99 - 100^\circ$, $\lambda_{max} = 289,5$ nm (CH_3OH)

1H -NMR (DMSO- d_6):

2,05 ppm S (a), 6,77 ppm D (b), 7,71 ppm D (c), $J = 17$ Hz

1-(4'-Äthoxytetrafluorphenyl)-1-buten-3-on-oxim 33a



2,5 g Keton 31b lieferten 2,1 g Oxim-Gemisch

(E)-Form: 720 mg, Fp.: 132° , $\lambda_{max} = 286,5$ nm (CH_3OH)

$C_{12}H_{11}F_4NO_2$

Ber.: C 51,99 H 4,00 N 5,05

Gef.: C 52,08 H 4,08 N 5,04

1H -NMR (CCl_4 /DMSO- d_6):

1,40 ppm Tr (b), 4,32 ppm Qu (b), 2,00 ppm S (a),

6,58 ppm D (c), 7,05 D (d), $J = 17$ Hz

^9F -NMR ($\text{DMSO}-d_6$):

,6=F: 45,0 ppm Qu, 3,5-F: 56,2 ppm Qu,

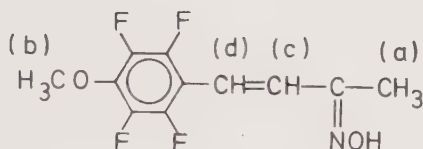
(Z)-Form: 200 mg, Fp.: 108° , $\lambda_{\text{max}} = 288,5 \text{ nm}$ (CH_3OH)

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$):

,38 ppm Tr (b), 4,32 ppm Qu (b), 2,05 ppm S (a),

5,70 ppm D (c), 7,70 ppm D (d), $J = 17 \text{ Hz}$

1-(4'-Methoxytetrafluorphenyl)-1-buten-3-on-oxim 33c



2,2 g Keton 31d lieferten 1,8 g Oxim-Gemisch

(E)-Form: 680 mg, Fp.: 139° , $\lambda_{\text{max}} = 285,5 \text{ nm}$ (CH_3OH)

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_4\text{NO}_2$ (263,2)

Ber.: C 50,20 H 3,45 N 5,32

Gef.: C 50,17 H 3,50 N 5,46

^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{DMSO}-d_6$):

2,00 ppm S (a), 4,07 ppm Tr (b), $J = 1,5 \text{ Hz}$;

6,58 ppm D (c), 7,05 ppm D (b), $J = 17 \text{ Hz}$

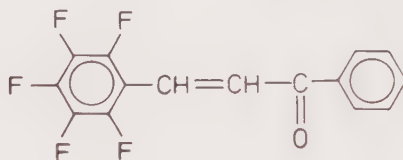
(Z)-Form: 150 mg, Fp.: 116° , $\lambda_{\text{max}} = 288,0 \text{ nm}$ (CH_3OH)

^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{DMSO}-d_6$):

2,06 ppm S (a), 4,10 ppm Tr (b), $J = 1,5 \text{ Hz}$;

6,67 ppm D (c), 7,70 ppm D (d), $J = 17 \text{ Hz}$

Pentafluor-styryl-phenyl-keton 34



2,2 g Natriumhydroxid werden in 20 ml Wasser und 10 g Äthanol gelöst. Man kühlt mit Eis-Kochsalz-Mischung und gibt 5,5 g frisch destilliertes Acetophenon langsam hinzu. Anschließend läßt man innerhalb 10 min 8,5 g Pentafluorbenzaldehyd langsam zutropfen. Der Reaktionsansatz wird dann noch 2 - 3 Stunden bei 10° gerührt, das ausgefallene Rohprodukt abgetrennt, mit 200 ml Wasser und 15 ml Äthanol gewaschen und aus Aceton/Äthanol umkristallisiert.

Ausb.: 3,5 g (27 % d.Th.)

Fp.: 128 - 130° (Äthanol/Aceton)

C₁₅H₇F₅O (298,2)

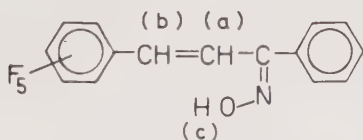
Ber.: C 60,42 H 2,37

Gef.: C 59,50 H 2,31

¹H-NMR (Aceton-d₆):

7,40 - 8,20 ppm M (Vinylwasserstoffe und Phenylprotonen)

Pentafluor-styryl-phenyl-ketoxim 35



Darstellung nach der Bariumcarbonat-Methode.

2,9 g Keton lieferten 1 g Oxim (32 % d.Th.)

Fp.: 120 - 122° (Äthanol, nach dc Reinigung)

C₁₅H₈F₅NO (313,2)

Ber.: C 57,51 H 2,57 N 4,47

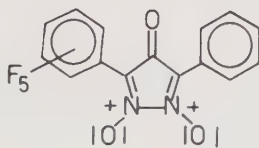
Gef.: C 57,00 H 2,86 N 4,35

¹H-NMR (Aceton-d₆):

6,70 ppm D (a), 8,00 ppm D (b), J = 17 Hz; 11,00 ppm S (c)

3-Pentafluorphenyl-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid 36a



2,5 g Oxim 35 lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure
und salpetriger Säure 0,5 g öliges Rohprodukt.

präparative dc Trennung: 250 mg (9 % d.Th.)

2,5 g Oxim ergaben durch Umsetzung mit Distickstofftetroxid nach präparativer dc Trennung 0,1 Ringketon (4 % d.Th.).

Fp.: 133 - 135° (Aceton)

$C_{15}H_5F_5N_2O_3$ (356,2)

Ber.: C 50,57 H 1,41 N 7,86

Gef.: C 50,83 H 1,65 N 8,20

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1370 cm^{-1} NO, 1120 cm^{-1} , 985 cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6):

7,70 ppm M (3 $H_{arom.}$), 8,36 ppm M (2 $H_{arom.}$)

3-Pentafluorphenyl-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid-oxim 36b

2 g Oxim 35 wurden nach oben angegebener Vorschrift mit Eisessig und Natriumnitrit umgesetzt.

Ausb.: 800 mg Reaoproduct ergaben nach präparativer dc Trennung

450 mg Ringketon (Methanol)

300 mg Ringoxim (15 % d.Th., Methanol)

Fp.: 155° (Methanol)

$C_{15}H_6F_5N_3O_3$ (371,2)

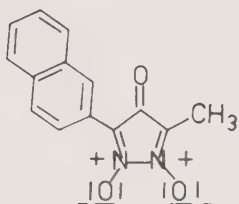
Ber.: C 48,54 H 1,63 N 11,32

Gef.: C 49,20 H 1,48 N 11,14

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm^{-1} Oxim-OH, 1630 cm^{-1} C=N, 935 cm^{-1} NO (aus Oxim)

3-(Naphthyl-2-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 42a



2,5 g Oxim 39a lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 800 mg (27 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 184 - 186° (Äthanol)

$C_{14}H_{10}N_2O_3$ (254,2)

Ber.: C 66,13 H 3,96 N 11,01

Gef.: C 65,73 H 3,98 N 10,99

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1683 cm^{-1} C=N, 1635 cm^{-1} C=O, 1336 cm^{-1} NO

1H -NMR ($CDCl_3$):

2,23 ppm S (CH_3), 7,5 - 8,0 ppm M ($H_{arom.}$)

3-(Naphthyl-2-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid-oxim 42b

2 g Oxim lieferten durch Umsetzung mit Eisessig und Natriumnitrit 1,4 g Rohprodukt.

präparative dc Trennung: 190 mg Ringketon (Methanol)

850 mg Ringoxim (33 % d.Th., Methanol)

Fp.: 222 - 224° (Äthanol/Benzol)

$C_{14}H_{11}N_3O_3$ (269,3)

Ber.: C 62,45 H 4,22 N 15,60

Gef.: C 61,99 H 3,88 N 15,60

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3180 cm^{-1} Oxim-OH, 1645 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} ,
1328 cm^{-1} NO, 1025 cm^{-1} , 945 cm^{-1} und 970 cm^{-1} NO aus Ori

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

2,35 ppm S (CH_3), 7,55 ppm - 8,88 ppm M ($\text{H}_{\text{arom.}}$),

13,93 ppm S (=NOH)

3-(Naphthyl-2-)5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 43a

2 g Oxim ergaben mit Salpetersäure und Natriumnitrit 900 mg
(38 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 154 - 155° (Benzol/Methanol)

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (268,3)

Ber.: C 67,15 H 4,50 N 10,44

Gef.: C 66,82 H 4,53 N 10,09

3-(Naphthyl-2-)5-äthyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-
oxim 43b

2 g Oxim lieferten mit Eisessig und Natriumnitrit 1,8 g
Rohprodukt.

präparative dc Trennung: 100 mg Ringketon (Methanol)

800 mg Ringoxim (33 % d.Th., Aceton)

Fp.: 210° (Aceton)

$C_{15}H_{13}N_3O_3$ (283,3)

er.: C 63,60 H 4,63 N 14,83

ef.: C 63,64 H 4,40 N 14,63

-(Naphthyl-2-)5-propyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-

oxim 44

,5 g Oxim 39c lieferten mit Eisessig und Natriumnitrit 1,7 g
ohprodukt.

räparative dc Trennung: kein Ringketon!

800 mg Ringoxim (26 % d.Th., Aceton)

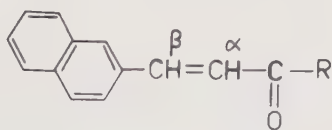
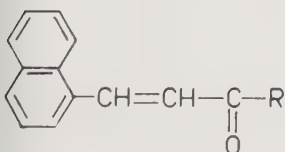
Fp.: 204 - 206° (Benzol/Methanol)

$C_{16}H_{15}N_3O_3$ (297,4)

er.: C 64,86 H 4,76 N 14,18

ef.: C 64,42 H 4,90 N 13,92

llgemeine Vorschrift zur Darstellung der Naphthyl-alkenone +)



10,0 g 1- bzw. 2-Naphthaldehyd werden mit 60 g Aceton bzw.
0 g Butanon bzw. 70 g Pentanon, 300 ml Wasser und 2,0 g

) C.S. Gibson, K.V. Hariharan, K.N. Menon, J.L. Simonsen,
J.chem.Soc. (London) 1926, 2257, 2259

E.A. Braude, J.S. Fawcett, D.D.E. Newman, J.chem.Soc.(London)
1950, 798

20proz. Natronlauge 2 Tage bei 50 - 60° (mit 2-Pentanon 4 Tage bei 70 - 80°) gerührt. Bei der Kondensation mit 1-Naphthaldehyd trennt man die organische Schicht ab, extrahiert den wässrigen Rückstand mit Äther, vereinigt mit der organischen Phase und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Äthers und des überschüssigen Ketons wird der ölige Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei der Kondensation mit 2-Naphthaldehyd schüttelt man den Ansatz mit Benzol aus, trocknet über Natriumsulfat, engt ein und kristallisiert das gelbbraune Produkt aus Äthanol um.

1-(2-Naphthyl)-1-buten-3-on 37a

Ausb.: 8,5 g (68 % d.Th.)

Fp.: 93 - 94° (Äthanol)

¹H-NMR (CCl₄):

2,27 ppm S (CH₃), 6,73 ppm D (H_α), J = 16 Hz;

7,3 - 7,9 ppm M (H_β + H_{arom.})

1-(2-Naphthyl)-1-penten-3-on 37b

Ausb.: 4,8 g (35 % d.Th.)

Fp.: 80 - 81° (Äthanol)

C₁₅H₁₄O (210,3)

Ber.: C 85,68 H 6,71

Gef.: C 85,36 H 6,67

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

1,40 ppm Tr (CH_3), 2,60 ppm Qu ($-\text{CH}_2-$), $J = 7$ Hz;
6,73 ppm D (H_α), $J = 16$ Hz; 7,3 - 7,9 ppm M ($\text{H}_\beta + \text{H}_{\text{arom.}}$)

1-(2-Naphthyl)-1-hexen-3-on 37c

Ausb.: 4,0 g (28 % d.Th.)

Sp.: 40 - 42° (zerfließliche Kristalle aus verd. Äthanol)

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ (224,3)

Ber.: C 85,68 H 7,19

Gef.: C 84,70 H 7,75

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

0,95 ppm Tr (CH_3), 1,68 ppm Sextett ($-\text{CH}_2-$), 2,55 ppm Tr
($-\text{CH}_2\text{CO}-$), $J = 7$ Hz; 6,73 ppm D (H_α), $J = 16$ Hz;
7,3 - 7,9 ppm M ($\text{H}_\beta + \text{H}_{\text{arom.}}$)

1-(1-Naphthyl)-1-buten-3-on 38a

Ausb.: 8,1 g (65 % d.Th.)

gelbgrünes Öl, Sdp._{0,08} 132 - 133°, n_D^{20} 1,6625

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

2,30 ppm S (CH_3), 6,67 ppm D (H_α), 8,23 ppm D (H_β),
 $J = 16$ Hz; 7,2 - 8,1 ppm M ($\text{H}_{\text{arom.}}$)

1-(1-Naphthyl)-1-penten-3-on 38b

Ausb.: 6,1 g (45 % d.Th.)

gelbgrünes Öl, Sdp._{0,03} 128 - 129°, n_D^{20} 1,6482

Nach der 1. Destillation sind im Gemisch etwa 15 %

1-(1-Naphthyl)-2-methyl-1-buten-3-on protonenresonanzspektroskopisch zu erkennen.

$C_{15}H_{14}O$ (210,3)

Ber.: C 85,68 H 6,71

Gef.: C 85,70 H 6,70

1H -NMR (CCl_4):

1,13 ppm Tr (CH_3), 2,60 ppm Qu ($-CH_2-$), $J = 7$ Hz;

6,63 ppm D (H_α), 8,25 ppm D (H_β), $J = 16$ Hz;

7,2 - 8,1 ppm M ($H_{arom.}$)

1-(1-Naphthyl)-1-hexen-3-on 38c

Ausb.: 3,5 g (24 % d.Th.)

gelbgrünes Öl, Sdp._{0,8} 160 - 162°, n_D^{20} 1,6362

$C_{16}H_{16}O$ (224,3)

Ber.: C 85,68 H 7,19

Gef.: C 85,49 H 7,10

1H -NMR (CCl_4):

1,00 ppm Tr (CH_3), 1,70 ppm Sext. ($-CH_2-$), 2,60 ppm Tr

($-CH_2O-$), $J = 6$ Hz; 6,70 ppm D (H_α), 8,30 ppm D (H_β),

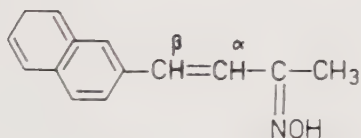
7,2 - 8,1 ppm M ($H_{arom.}$)

1-(1-Naphthyl)-1-buten-3-on, 1-(2-Naphthyl)-1-buten-3-on				
Lösungsmittel	UV-Max. (nm)		UV-Max. (nm)	
DMSO	331,5		309	275
DMF	330		312	274
Methanol	331	251	358(s)	311 273 264(s)
CCl ₄	329		356	313 310 275 265
n-Hexan	321	248	353(s)	309 298 270 261

Tab. 12 : UV-Maxima von 38a und 37a in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Darstellung der Naphthyl-alkenon-oxime (39a-c, 40a-c) erfolgte nach der Bariumcarbonat-Methode.

1-(2-Naphthyl)-1-buten-3-on-oxim 39a



3,9 g Keton 37a ergaben 3,2 g Oxim-Gemisch (75 % d.Th.)

1,0 g wurde dc getrennt:

Obere Zone: 0,38 g, Fp.: 153 - 154° (Äthanol)

C₁₄H₁₃NO (211,3)

Ber.: C 79,59 H 6,20 N 6,63

Gef.: C 78,62 H 6,44 N 6,16

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

2,12 ppm S (CH_3), 7,18 ppm S ($\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta$), 7,4 - 8,1 ppm M ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 11,30 ppm S (=NOH)

Untere Zone: 0,19 g, Fp.: 169 - 170° (Äthanol)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

2,12 ppm S (CH_3), 7,20 ppm D (H_α), $J = 17$ Hz;
7,50 - 8,20 ppm ($\text{H}_\beta + \text{H}_{\text{arom.}}$), 10,92 ppm S (=NOH)

1-(2-Naphthyl)-1-penten-3-on-oxim 39b

2,1 g 37b ergaben 0,85 g Oxim-Gemisch (38 % d.Th.)

0,8 g wurden dc getrennt.

Obere Zone: 0,28 g, Fp.: 167 - 168° (Äthanol)

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225,3)

Ber.: C 79,97 H 6,71 N 6,22

Gef.: C 79,44 H 6,72 N 5,69

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

1,14 ppm Tr (CH_3), 2,65 ppm Qu ($-\text{CH}_2-$), $J = 7$ Hz;
6,92 ppm + 7,23 ppm 2 D ($\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta$), $J = 16$ Hz;
7,3 - 8,2 ppm M ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 11,17 ppm S (=NOH)

Untere Zone: 0,13 g, Fp.: 162 - 163° (Äthanol)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

1,21 ppm Tr (CH_3), 2,60 ppm Qu ($-\text{CH}_2-$), $J = 7$ Hz;
7,18 ppm D (H_α), $J = 17$ Hz; 7,4 - 8,2 ppm ($\text{H}_\beta + \text{H}_{\text{arom.}}$),
11,07 ppm S (=NOH)

-(2-Naphthyl-)1-hexen-3-on-oxim 39c

2,2 g 37c ergaben 0,9 g Oxim-Gemisch (37 % d.Th.)

2,2 g wurden dc getrennt:

Obere Zone: 0,3 g, Fp.: 114 - 115° (Äthanol)

$C_{16}H_{17}NO$ (239,3)

Ber.: C 80,30 H 7,16 N 5,85

Ref.: C 79,88 H 7,05 N 5,60

1H -NMR (DMSO- d_6):

1,00 ppm Tr (CH_3), 1,63 ppm Sext. ($-CH_2-$), 2,63 ppm Tr

($-CH_2-C=NOH$), $J = 7$ Hz; 6,94 + 7,25 2 D ($H_\alpha + H_\beta$),

$J = 17$ Hz; 7,3 - 8,2 ppm M ($H_{arom.}$), 11,22 ppm (=NOH)

Untere Zone: 0,18 g, Fp.: 135 - 136° (Äthanol)

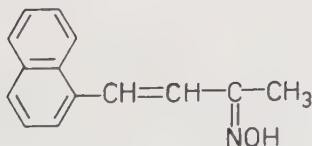
1H -NMR (DMSO- d_6):

1,00 ppm Tr (CH_3), 1,67 ppm Sext. ($-CH_2-$), 2,45 ppm Tr

($-CH_2-C=NOH$), $J = 7$ Hz; 7,18 ppm D (H_α), $J = 17$ Hz;

7,4 - 8,2 ppm M ($H_\beta + H_{arom.}$), 11,00 ppm S (=NOH)

1-(1-Naphthyl-)1-buten-3-on-oxim 40a



3,9 g 38a ergaben 3,9 g Oxim-Gemisch (93 % d.Th.)

2,2 g wurden dc getrennt:

Obere Zone: 1,55 g, Fp.: 142 - 143° (Äthanol)

$C_{14}H_{13}NO$ (211,3)

Ber.: C 79,59 H 6,20 N 6,63

Gef.: C 80,05 H 6,18 N 6,44

1H -NMR (DMSO- d_6):

2,20 ppm S (CH_3), 7,3 - 8,4 ppm M (H_α + H_β + $H_{arom.}$)

11,13 ppm S (=NOH)

Untere Zone: 0,35 g, Fp.: 126 - 127 (Äthanol)

1H -NMR (DMSO- d_6):

2,20 ppm S (CH_3), 7,3 - 8,4 ppm (H_α + H_β + $H_{arom.}$)

10,87 ppm S (=NOH)

1-(1-Naphthyl)-1-penten-3-on-oxim 40b

4,2 g 38b ergaben 4,1 g Oxim-Gemisch (91 % d.Th.)

1,1 g wurde dc getrennt:

Obere Zone: 0,55 g, Fp.: 112 - 113° (Äthanol)

$C_{15}H_{15}NO$ (225,3)

Ber.: C 79,97 H 6,71 N 6,22

Gef.: C 79,62 H 6,92 N 5,94

1H -NMR (DMSO- d_6):

1,20 ppm Tr (CH_3), 2,70 ppm Qu ($-CH_2-$), $J = 7$ Hz;

6,80 ppm D (H_α), $J = 16$ Hz; 7,3 - 8,4 ppm M (H_β + $H_{arom.}$),

11,00 ppm S (=NOH)

Untere Zone: 0,23 g, Fp.: 123 - 133° (Äthanol)

1H -NMR (DMSO- d_6):

1,23 ppm Tr (CH_3), 2,65 ppm Qu ($-CH_2-$), $J = 7$ Hz;

7,3 - 8,4 ppm M (H_α + H_β + $H_{arom.}$), 10,80 ppm S (=NOH)

1-(1-Naphthyl-1)1-hexen-3-on-oxim 40c

2,2 g 38c ergaben 1,2 g Oxim-Gemisch (51 % d.Th.)

1,0 g wurde dc getrennt:

Obere Zone: 0,48 g, Fp.: 121 - 122° (Äthanol)

C₁₆H₁₇NO (239,3)

Ber.: C 80,30 H 7,16 N 5,85

Gef.: C 79,98 H 7,10 N 5,81

¹H-NMR (DMSO-d₆):

1,05 ppm Tr (CH₃), 1,65 ppm Sext. (-CH₂-), 2,75 ppm Tr

(-CH₂-C=NOH), J = 7 Hz; 6,87 ppm D (H_α), J = 17 Hz:

7,4 - 8,4 ppm M (H_β + H_{arom.}), 11,17 ppm S (=NOH)

Untere Zone: 0,21 g, Fp.: 137 - 138° (Äthanol)

¹H-NMR (DMSO-d₆):

1,05 ppm Tr (CH₃), 1,75 ppm Sext. (-CH₂-), 2,67 ppm Tr

(-CH₂-C=NOH), J = 7 Hz; 7,3 - 8,4 ppm M (H_α + H_β + H_{arom.}),

10,97 ppm (=NOH)

Beckmann-Umlagerung der unteren Zone von 39a

950 mg Substanz werden in Äther und etwas Tetrahydrofuran gelöst und bei 0° mit 0,9 g Phosphor(V)-chlorid versetzt. Man läßt 8 Stunden reagieren, hydrolysiert mit Eiswasser, nimmt die gelbbraune Substanz in Methanol auf und reinigt durch präparative DC von nicht umgelagertem Oxim.

Ausbeute: 450 mg (47 % d.Th.)

Fp.: 171 - 172°

IR-Spektrum:

3280 cm^{-1} : NH, 1655 cm^{-1} : C=O, 1618 cm^{-1} : C=C

$^1\text{H-NMR-Spektrum (Aceton-d}_6\text{)}$: 2,83 ppm D (-NCH₃)

Beckmann-Umlagerung der oberen Zone von 40a

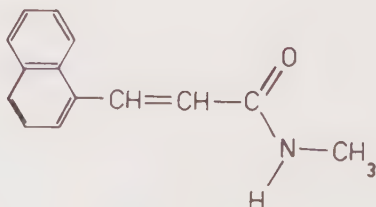
1,2 g Substanz werden in Äther und etwas Tetrahydrofuran gelöst und bei 0° unter Rühren mit 1,1 g Phosphor(V)-chlorid versetzt. Nach 8stdg. Reaktion wird mit Eiswasser hydrolysiert und mit Äther extrahiert, der in Äther unlösliche Rückstand mit Äthanol aufgenommen. Nach dc-Reinigung erhält man 480 mg Umlagerungsprodukt (40 % d.Th.).

Fp.: 161 - 162° (Äthanol)

IR-Spektrum:

3280 cm^{-1} : NH, 1665 cm^{-1} : C=O, 1645 cm^{-1} : C=C

β -(1-Naphthyl)-acrylsäure und β -(1-Naphthyl)-acrylsäure-methylamid 41b



15,6 g 1-Napthaldehyd werden mit 15,0 g Acetanhydrid und 6,0 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 16 Stunden unter

Feuchtigkeitsausschluß bei 170° erhitzt. Man trägt nach dem Erkalten in 600 ml Wasser ein, unterwirft der Wasserdampfdestillation, stellt den Rückstand schwach alkalisch, filtriert heiß und säuert mit verd. Salzsäure an.

Ausbeute: 8,0 g (40 % d.Th.)

Fp.: 198 - 199°

2 g β -(1-Naphthyl)-acrylsäure werden mit frisch destilliertem Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt. Man destilliert überschüssiges Thionylchlorid ab, löst das hellbraun gefärbte Säurechlorid in 40 ml wasserfreiem Dioxan und läßt eine Lösung von 8 g Methylamin in 80 ml Dioxan unter Rühren eintropfen. 10 Minuten nach Beendigung der Zugabe von Methylamin gießt man den Ansatz in 250 ml Eiswasser, säuert mit verd. Salzsäure schwach an, saugt ab und wäscht mit Wasser neutral. Das braune Rohprodukt 41b wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 1,7 g (80 % d.Th.)

Fp.: 164 - 165°

$C_{14}H_{13}NO$ (211,3)

Ber.: C 79,59 H 6,20 N 6,63

Gef.: C 79,67 H 6,33 N 6,30

β -(2-Naphthyl)-acrylsäure und β -(2-Naphthyl)-acrylsäure-
methylamid 41a

Die Umsetzung erfolgt analog oben angegebener Vorschrift. 15,6 g 2-Naphthaldehyd werden 3 Tage bei 180° mit Acetanhydrid und Natriumacetat behandelt.

β -(2-Naphthyl-)acrylsäure:

Ausbeute: 4,5 g (23 % d.Th.)

Fp.: 195 - 196°

2,0 g ergeben 1,9 g 41a (90 % d.Th.)

Fp.: 171 - 173°

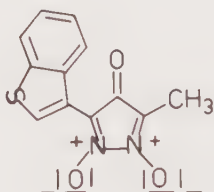
$C_{14}H_{13}NO$ (211,3)

Ber.: C 79,59 H 6,20 N 6,63

Gef.: C 79,77 H 6,22 N 6,59

3-(Thionaphthyl-3-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid 46a



a.) 2,5 g Oxim 45e lieferten mit 1 g flüssigem Distickstoff-tetroxid 100 mg Ringketon (3 % d.Th.)

b.) 2,5 g Oxim 45e ergaben durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 500 mg öliges Rohprodukt.

präparative dc Reinigung: 200 mg Ringketon (7 % d.Th., Methanol)

Fp.: 142 - 143° (Methanol/Benzol)

$C_{12}H_8N_2O_3S$ (260,3)

Ber.: C 55,38 H 3,10 N 10,76 S 12,32

Gef.: C 55,90 H 3,02 N 11,20 S 11,98

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1670 cm^{-1} C=N, 1640 cm^{-1} C=O, 1336 cm^{-1} NO

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6):

2,23 ppm S (CH_3), 7,55 ppm M (2 H-Thionaphthyl),

8,20 ppm M (3 H-Thionaphthyl)

3-(Thionaphthyl-3-)5-methyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid-oxim 46b

2 g Oxim 45e lieferten durch Umsetzung mit Eisessig und Natriumnitrit 1,1 g Rohprodukt.

präparative dc Trennung: 200 mg Ringketon (Methanol)
450 mg Ringoxim (18 % d.Th.,
Aceton, Benzol)

Fp.: 189 - 190⁰ (Methanol/Benzol)

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (275,3)

Ber.: C 52,36 H 3,29 N 15,26 S 11,65

Gef.: C 51,61 H 3,61 N 14,90 S 11,86

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

2,45 ppm S (CH_3), 7,48 ppm M (2 H-Thionaphth.),

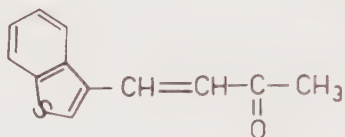
8,00 ppm M (3 H-Thionaphth.), 13,92 ppm S (=NOH)

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3180 cm^{-1} OH (aus Oxim), 1630 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} C=N,

970 cm^{-1} NO (aus Oxim)

1-(3-Thionaphthyl)-1-buten-3-on 45d



Die Darstellung von Thionaphthen-3-aldehyd erfolgte nach der Vorschrift von NEIDLEIN/SEEL ²⁸⁾. 3,2 g Thionaphthen-3-aldehyd werden mit 3,0 g Aceton, 30 ml Äthanol, 70 ml Wasser und 5 ml 10proz. Natronlauge 12 Stunden lang geschüttelt. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet über Natriumsulfat und entfernt den Äther am Rotavapor. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Ausb.: 1 g (24 % d.Th.)

gelbgrünes Öl, Sdp._{0,2} 158°, n_D^{20} 1,6630

C₁₂H₁₀OS (202,2)

Ber.: C 71,25 H 4,99 S 15,85

Gef.: C 70,65 H 4,23 S 15,01

¹H-NMR (CCl₄):

2,30 ppm S (CH₃), 6,72 ppm D (H_α), J = 16 Hz;

7,20 - 8,20 ppm M (H_β + H-Thionaphth.)

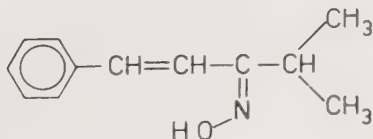
1-(3-Thionaphthyl)-1-buten-3-on-oxim 45e

Die Darstellung erfolgte nach der Bariumcarbonat-Methode. 2,02 g Keton lieferten 1 g öliges Rohprodukt (46 % d.Th.). Eine dc Prüfung zeigte durch Fluoreszenzlöschung eine starke obere und eine sehr schwache untere Zone an (Überwiegen der (E)-Form).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6):

2,18 ppm S (CH_3), 7,00 ppm D (H_α), 7,38 ppm D (H_β),
 $J = 17 \text{ Hz}$; 7,39 - 8,10 ppm M (H-Thionaphth.)

5-Phenyl-2-methyl-4-penten-3-on-oxim 47a ²⁷⁾

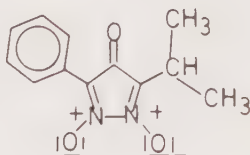


1,74 g 5-Phenyl-2-methyl-4-penten-3-on ²⁷⁾ (durch Aldol-kondensation aus Benzaldehyd und Methyl-isopropylketon gewonnen) wurden nach der Bariumcarbonat-Methode oximiert.

Ausb.: 1,2 g (64 % d.Th.)

Fp.: 134 - 135° (Äthanol)

3-Phenyl-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 48



Oxim 47a lieferte mit allen Oxydationsmitteln nur das Ringketon. 2,5 g ergaben durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 900 mg Ringketon (29 % d.Th.).

Fp.: 133 - 134° (Äthanol/Benzol)

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232,2)

Ber.: C 62,06 H 5,20 N 12,06

Gef.: C 61,75 H 4,76 N 12,17

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1670 cm^{-1} C=N, 1640 cm^{-1} C=O, 1335 cm^{-1} NO,

1085 cm^{-1} , 775 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$):

1,18 ppm D (Isopropyl- CH_3), $J = 7$ Hz; 3,20 ppm Sept.

(-CH-Isoprop.), 7,5 ppm M + 8,3 ppm M ($H_{arom.}$ 3 : 2)

5-(4'-Fluorphenyl-)-2-methyl-4-penten-3-on

12,4 g 4-Fluorbenzaldehyd werden mit 12,9 g Methylisopropylketon und 200 ml 0,5proz. wäßriger KOH 3 Tage lang geschüttelt. Man säuert mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Methylenchlorid. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand destilliert.

Ausb.: 5 g (26 % d.Th.)

Sdp._{0,4} 105°, n_D^{20} 1,5396

C₁₂H₁₃F₃O (192,2)

Ber.: C 74,98 H 6,82

Gef.: C 74,01 H 6,65

¹H-NMR (CCl₄):

1,10 ppm D (CH₃-Isoprop.), J = 7 Hz; 2,70 ppm Sept.

(-CH-Isoprop.), 6,60 ppm D (H_α), 6,9 - 8,0 ppm M

(H_β + H_{arom.})

5-(4'-Fluorphenyl)-2-methyl-4-penten-3-on-oxim 47b

3,8 g Keton ergaben nach der Bariumcarbonat-Methode 800 mg
Oxim (19 % d.Th.).

Fp.: 108 - 110° (Äthanol)

C₁₂H₁₄FNO (207,4)

Ber.: C 69,54 H 6,80 N 6,75

Gef.: C 69,00 H 6,48 N 6,58

¹H-NMR (DMSO-d₆):

1,10 ppm D (CH₃-Isoprop.), J = 7 Hz; 2,9 ppm Sept.

(-CH-Isoprop.), 6,95 ppm D (H_α), J = 16 Hz;

7,1 - 7,8 ppm M (H_β + H_{arom.}), 10,90 ppm S (=NOH)

3-(4'-Fluorphenyl)-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid 49

Oxim 47b ergab mit allen Oxydationsmitteln nur das Ringketon. 2 g Oxim lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 1 g (42 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 130 - 133° (Äthanol/Benzol)

$C_{12}H_{11}FN_2O_3$ (250,2)

Ber.: C 57,60 H 4,43 N 11,19

Gef.: C 57,42 H 4,29 N 11,16

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1680 cm^{-1} C=N, 1640 cm^{-1} C=O, 1325 cm^{-1} NO

1H -NMR ($CDCl_3$):

1,38 ppm D (CH_3 -Isoprop.), J = 7 Hz; 3,20 ppm Sept.
(-CH-Isoprop.), 7,25 ppm M + 8,34 ppm M ($H_{arom.}$)

3-(4'-Chlorphenyl)-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid 50

Oxim 47c ²⁷⁾ ergab mit allen Oxydationsmitteln nur das Ringketon. 1 g lieferte durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 290 mg (24 % d.Th.).

Fp.: 116 - 118° (Methanol)

$C_{12}H_{11}ClN_2O_3$ (266,7)

Ber.: C 54,04 H 4,15 N 10,50

Gef.: C 53,94 H 4,12 N 10,62

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1685 cm^{-1} C=N, 1640 cm^{-1} C=O, 1338 cm^{-1} NO

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,32 ppm D (CH_3 -Isoprop.), $J = 7$ Hz; 3,20 ppm Sept.

(-CH-Isoprop.), 7,5 ppm D + 8,31 ppm D ($\text{H}_{\text{arom.}}$)

5-(2-Thienyl)-2-methyl-4-penten-3-on

22,4 g (0,2 Mol) Thiophen-2-aldehyd werden mit 25,8 g Methyl-isopropylketon, 15 ml 10proz. Kalilauge und 70 g Äthanol 8 Stunden bei 70° gerührt. Man neutralisiert, extrahiert mit Methylenchlorid und destilliert den Rückstand im Vakuum.

Ausb.: 10 g (28 % d.Th.)

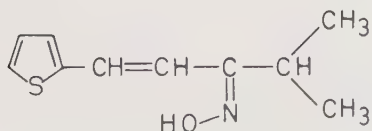
Sdp.: 0,05 234 - 235° ; n_D^{20} 1,5638

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}$ (180,3)

Ber.: C 66,62 H 6,70 S 17,78

Gef.: C 66,55 H 6,50 S 17,18

5-(2-Thienyl)-2-methyl-4-penten-3-on-oxim 52a



9 g Keton lieferten 5,2 g Oxim (54 % d.Th.) nach der Bariumcarbonat-Methode.

Fp.: 110 - 111° (Äthanol)

C₁₀H₁₃NOS (195,3)

Ber.: C 61,50 H 6,71 N 7,17 S 16,41

Gef.: C 60,75 H 6,54 N 7,27 S 15,96

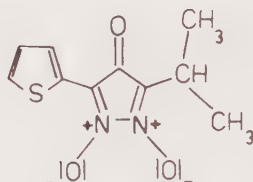
¹H-NMR (DMSO-d₆):

1,09 ppm D (CH₃-Isoprop.), J = 7 Hz, 3,00 ppm Sept.

(CH-Isoprop.), 7,0 - 8,05 ppm M (H_α + H_β + H_{arom.}),

11,00 ppm S (=NOH)

3-(2-Thienyl)-5-isopropyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 53



Oxim 52a ergab mit allen Oxydationsmitteln nur das Ringketon.

2,5 g lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 450 mg (15 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 90° (Äthanol/Benzol)

C₁₀H₁₀N₂O₃S (238,3)

Ber.: C 50,41 H 4,23 N 11,75 S 13,45

Gef.: C 50,41 H 4,30 N 11,20 S 13,38

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1675 cm⁻¹ C=N, 1638 cm⁻¹ C=O, 1320 cm⁻¹ NO

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,60 ppm D (CH_3 -Isoprop.), $J = 7$ Hz; 3,21 ppm Sept.
 (-CH-Isoprop.), 7,30 ppm M (H_4 -Thiophen.), 7,7 ppm M
 (H_3 -Thiophen.), 8,21 ppm M (H_5 -Thiophen.)

5-(2-Thienyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on

Darstellung analog 5-(2-Thienyl)-2-methyl-4-penten-3-on.

Eingesetzte Mengen: 22,4 g Thiophen-2-aldehyd

21,0 g Methyl-isopropylketon

Ausb.: 15 g (39 % d.Th.)

Sdp.: 0,2 110°; n_D^{20} 1,6680

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ (194,5)

Ber.: C 68,00 H 7,26 S 16,50

Gef.: C 67,94 H 7,17 S 16,45

5-(2-Thienyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on-oxim 52b

1,94 g Keton lieferten 400 mg Oxim (19 % d.Th.).

Fp.: 82 - 83° (Äthanol)

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NOS}$ (209,3)

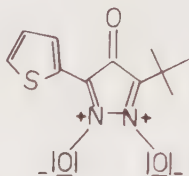
Ber.: C 63,12 H 7,22 N 6,69 S 15,31

Gef.: C 62,86 H 7,09 N 6,73 S 15,64

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$):

1,21 ppm S (tert.- CH_3), 6,5 ppm D (H_α), $J = 16$ Hz;
 7,0 - 7,98 ppm (H_β + H-Thiophen.)

3-(2-Thienyl)-5-tert.-butyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid 53b



Oxim 52b lieferte mit allen Oxydationsmitteln das Ringketon.
2 g Oxim ergaben durch Umsetzung mit Salpetersäure und sal-
petriger Säure 750 mg (31 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 108 - 110° (Methanol/Benzol)

C₁₁H₁₂N₂O₃S (252,3)

Ber.: C 52,37 H 4,79 N 11,10 S 12,70

Gef.: C 51,87 H 4,88 N 11,15 S 13,20

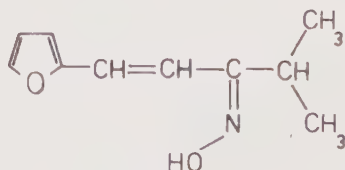
Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1645 cm⁻¹ C=O, 1670 cm⁻¹ C=N, 1322 cm⁻¹ NO

¹H-NMR (CDCl₃):

1,48 ppm S (tert.-CH₃), 7,3 ppm M, 7,7 ppm M, 8,2 ppm M
(H₄ + H₃ + H₅-Thiophen.)

5-(2-Furyl)-2-methyl-4-penten-3-on-oxim 52c



5-(2-Furyl)-2-methyl-4-penten-3-on wurde aus Furfural und Methyl-isopropylketon nach oben genannter Vorschrift synthetisiert.

19,2 g Furfural und 25,8 g Methyl-isopropylketon ergaben 10 g Keton (30 % d.Th.).

Sdp._{0,7} 227 - 229°, n_D^{20} 1,5611

Analyse nicht durchführbar.

Darstellung des Oxims nach der Bariumcarbonat-Methode:

1,64 g Keton lieferten 1,3 g Oxim (73 % d.Th.)

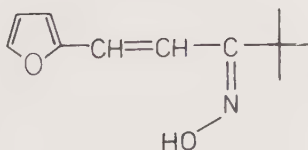
Fp.: 102° (Äthanol)

C₁₀H₁₃NO₂ (179,2)

Ber.: C 67,01 H 7,31 N 7,81

Gef.: C 66,69 H 7,25 N 7,75

5-(2-Furyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on-oxim 52d



5-(2-Furyl)-2,2-dimethyl-4-penten-3-on wurde nach oben genannter Vorschrift synthetisiert.

Ausb.: 19,3 g Furfural und 21 g Pinakolon ergaben 10 g α,β -ungesättigtes Keton (28 % d.Th.).

Sdp._{0,2} 78 - 82°, n_D^{20} 1,5720

Analyse nicht durchführbar.

Die Darstellung des Oxims erfolgte nach der Bariumcarbonat-

Methode: 1,78 g Keton lieferten 1 g Oxim (52 % d.Th.)

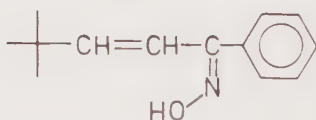
Fp.: 98 - 100° (Äthanol)

$C_{11}H_{15}NO_2$ (193,2)

Ber.: C 68,37 H 7,82 N 7,25

Gef.: C 69,13 H 7,93 N 7,26

1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten-1-on-oxim 54



a.) Darstellung von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten-1-on:

8,66 g Pivalaldehyd und 18 g Acetophenon werden mit 7,5 ml 10proz. wäßriger Kalilauge und 35 g Äthanol 8 Stunden bei 70° gerührt. Man entfernt das Äthanol am Umlaufverdampfer, neutralisiert mit verd. Salzsäure und extrahiert mit Methylenchlorid. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 3,0 g (16 % d.Th.) Rohprodukt.

Sdp.: 0,3 110°

1H -NMR (CCl_4):

1,20 ppm S (CH_3), 6,70 ppm D (H_α), 7,2 ppm D (H_β), J = 16 Hz

7,5 ppm M ($H_{arom.}$), 7,90 ppm M ($H_{arom.}$)

b.) Die Darstellung des Oxims erfolgte nach der Barium-carbonat-Methode. 1,88 g Keton ergaben 1,0 g Oxim (49 % d.Th.).

Fp.: 89 - 100° (Äthanol)

$C_{13}H_{17}NO$ (203,3)

Ber.: C 76,82 H 8,42 N 6,89

Gef.: C 76,60 H 8,74 N 6,76

3-Phenyl-5-tert.-butyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 51

Oxim 54 und Oxim 47e ergaben durch Umsetzung mit allen Oxydationsmitteln das identische Ringketon.

2 g Oxim 54 lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure und salpetriger Säure 500 mg (21 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 105 - 107°

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,3)

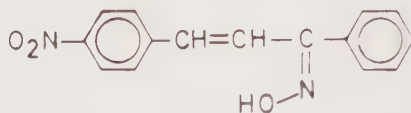
Ber.: C 63,40 H 5,73 N 11,37

Gef.: C 63,50 H 5,67 N 11,39

1H -NMR ($CDCl_3$):

1,45 ppm (CH_3), 7,50 ppm M (3 $H_{arom.}$), 8,30 ppm M
(2 $H_{arom.}$)

4'-Nitro-styryl-phenyl-ketoxim 55b



Darstellung nach der Bariumcarbonat-Methode.

2,53 g Keton ²⁹⁾ lieferten 1 g Oxim (37 % d.Th.)

Fp.: 130 - 134° (Äthanol)

C₁₅H₁₂N₂O₃ (268,3)

Ber.: C 67,15 H 4,50 N 10,44

Gef.: C 67,32 H 4,50 N 10,83

Styryl-4'-nitrophenyl-ketoxim 55d

Darstellung nach der Bariumcarbonat-Methode.

2,53 g Keton 55c ³⁰⁾ lieferten 1 g Oxim (43 % d.Th.)

Fp.: 138 - 140° (Äthanol)

C₁₅H₁₂N₂O₃ (268,3)

Ber.: C 67,15 H 4,50 N 10,44

Gef.: C 67,23 H 4,59 N 10,39

3-(4'-Nitrophenyl-)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid

Oxim 55b und Oxim 55d lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure/salpetriger Säure oder flüssigem Distickstofftetroxid in Äther das identische Ringketon.

2,5 g Oxim 55b oder 55d ergaben 0,3 g Ringketon (10 % d.Th.)
durch Umsetzung mit Salpetersäure/salpetriger Säure.

Fp.: 189 - 191° (Aceton/Äthanol)

$C_{15}H_9N_3O_5$ (311,3)

Ber.: C 57,88 H 2,91 N 13,50

Gef.: C 57,67 H 3,12 N 13,64

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1625 cm^{-1} C=O, 1510 cm^{-1} NO₂, 1345 cm^{-1} NO₂

3-(4'-Nitrophenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid-oxim 61b

2 g Oxim 55b oder 55d lieferten durch Oxydation mit Eisessig/
Natriumnitrit 1 g Rohprodukt.

präparative dc Trennung: 450 mg Ringketon (Aceton)

540 mg Ringoxim (23 % d.Th., Aceton)

Ringoxim war nicht analysenrein zu isolieren.

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm^{-1} OH (aus Oxim), 1640 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} C=N-Banden,
1505 cm^{-1} NO₂, 1340 cm^{-1} NO₂

3-(4'-Nitrophenyl)-5-(4'-methoxyphenyl)-diazacyclopenta-
dienon-N,N'-dioxid- 62a und -oxim 62b

2,5 g 4'-Nitro-styryl-4''-methoxyphenyl-ketoxim 56b ergaben
durch Umsetzung mit Eisessig/Natriumnitrit 1,5 g Rohprodukt.

präparative dc Trennung:

400 mg Ringketon (15 % d.Th., Aceton)

Fp.: 195 - 197° (Aceton/Methanol)

$C_{16}H_{11}N_3O_6$ (341,3)

Ber.: C 56,30 H 3,25 N 12,31

Gef.: C 55,85 H 3,11 N 12,85

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1640 cm^{-1} - 1620 cm^{-1} C=O u. C=N, 1500 cm^{-1} NO_2 ,

1330 cm^{-1} NO_2

präparative dc Trennung:

500 mg Ringoxim (19 % d.Th., Aceton)

Das Ringoxim konnte nicht analysenrein isoliert werden.

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm^{-1} OH (aus Oxim), 1630 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} NO_2 ,

1340 cm^{-1} NO_2

4'-Chlor-styryl-phenyl-ketoxim 57b

2,4 g Keton 57a ³²⁾ lieferten nach der Bariumcarbonat-Methode:

1,5 g Oxim (58 % d.Th.).

Fp.: 153° (Äthanol)

Styryl-4'-chlorphenyl-ketoxim 57d

2,4 g Keton 57c ³³⁾ lieferten nach der Bariumcarbonat-Methode:

1 g Oxim (39 % d.Th.).

Fp.: 144 - 146° (Äthanol)

3-(4'-Chlorphenyl-)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid 63a

Ketoxim 57d oder Ketoxim 57b ergaben durch Oxydation mit Salpetersäure/salpetriger Säure oder Distickstofftetroxid das identische Ringketon.

600 mg Oxim lieferten 100 mg (14 % d.Th.) Ringketon durch Umsetzung mit Salpetersäure/salpetriger Säure.

Fp.: 192 - 193° (Benzol/Äthanol)

C₁₅H₉Cl N₂O₃ (300,7) massenspektrometrisch

Ber.: C 59,91 H 3,01 N 9,31

Gef.: C 59,46 H 3,12 N 8,90

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1635 cm⁻¹ C=O, 1360 cm⁻¹ NO

¹H-NMR (DMSO-d₆/CCl₄):

7,6 ppm M (3 H_{arom.}), 8,32 ppm (2 H_{arom.})

3-(4'-Chlorphenyl-)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid-oxim 63b

Oxim 57d und 57b ergaben durch Behandlung mit Eisessig/Natriumnitrit Ringketon und Ringoxim.

präparative dc Trennung: 500 mg Ringketon (Methanol)

600 mg Ringoxim (24 % d.Th., Aceton)

Fp.: 214 - 216° (Aceton/Benzol)

C₁₅H₁₀ClN₃O₃ (315,7)

Ber.: C 57,06 H 3,19 N 13,31

Gef.: C 56,66 H 3,01 N 12,71

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm^{-1} OH (Oxim), 1605 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} NO,

995 cm^{-1} NO (aus Oxim)

4'-Brom-styryl-4''-methylphenyl-ketoxim 58b

3,1 g 4'-Brom-styryl-4''-methylphenyl-keton 58a lieferten
2,0 g Oxim (63 % d.Th.).

Fp.: 90 - 92° (Äthanol)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrNO}$ (316,2)

Ber.: C 60,77 H 4,46 N 4,42

Gef.: C 60,72 H 4,46 N 4,55

3-(4'-Bromphenyl)-5-(4'-methylphenyl-)diazacyclopenta-
dienon-N,N'-dioxid 64a

2 g Oxim 58b lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure/
salpetriger Säure das Ringketon.

Ausb.: 0,5 g (23 % d.Th.)

Fp.: 220 - 222° (Äthanol/Aceton)

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br N}_2\text{O}_3$ (359,2) massenspektrometrisch

Ber.: C 53,50 H 3,09 N 7,80

Gef.: C 52,95 H 2,98 N 7,21

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1640 cm^{-1} C=O, 1355 cm^{-1} NO

3-(4'-Bromphenyl)-5-(4'-methylphenyl-)diazacyclopenta-
dienon-N,N'-dioxid-oxim 64b

2 g Oxim 58b lieferten durch Umsetzung mit Eisessig/Natrium-
nitrit 700 mg Rohprodukt.

präparative dc Trennung: 200 mg Ringketon (Aceton)

350 mg Ringoxim (9 % d.Th., Aceton,
Methanol)

Fp.: 246° (Methanol/Benzol)

Das Ringoxim konnte nicht analysenrein isoliert werden.

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3180 cm⁻¹ OH (aus Oxim), 1610 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹

4'-Cyano-styryl-phenyl-ketoxim 59b

2,3 g 4'-Cyano-styryl-phenyl-keton ³⁴⁾ wurden nach der Barium-
carbonat-Methode oximiert.

Ausb.: 1,0 g (40 % d.Th.), öliges Rohprodukt.

Styryl-4'-cyanophenyl-ketoxim 59d

2,3 g Oxim 59c wurden nach der Bariumcarbonat-Methode
oximiert.

Ausb.: 0,5 g (20 % d.Th.), öliges Rohprodukt.

3-(4'-Cyanophenyl-)5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid 65a

Die Ketoxime 59b oder 59d ergaben durch Umsetzung mit Salpetersäure/salpetriger Säure identisches Ringoxim.

2,5 g Oxim lieferten 1,0 g Ringketon (34 % d.Th.)

Fp.: 145 - 147° (Benzol/Methanol)

$C_{16}H_9N_3O_3$ (291,3)

Ber.: C 65,97 H 3,11 N 14,42

Gef.: C 65,06 H 3,10 N 14,22

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

2230 cm^{-1} CN, 1630 cm^{-1} CO, 1360 cm^{-1} NO

3-(4'-Cyanophenyl-)5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid-oxim 65b

1,5 g Rohoxim 59b oder 59d ergaben durch Umsetzung mit Eisessig und Natriumnitrit 1,1 g Gemisch von Ringketon und Ringoxim.

präparative dc Trennung: 500 mg Ringketon (Methanol)

600 mg Ringoxim (33 % d.Th., Aceton/
Methanol)

Fp.: 178 - 180° (Benzol/Aceton)

$C_{16}H_{10}N_4O_3$ (306,3)

Ber.: C 62,75 H 3,29 N 18,29

Gef.: C 62,96 H 3,17 N 17,95

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm^{-1} OH (aus Oxim), 2225 cm^{-1} CN, 1610 cm^{-1} C=N,
1010 cm^{-1} NO

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):

7,4 - 8,6 ppm ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 13,85 ppm S (=NOH)

2'-Methyl-styryl-2''-methylphenyl-keton 60a

11,2 g 2-Methylbenzaldehyd und 13,4 g 2-Methylacetophenon werden mit 4,4 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser und 20 g Äthanol 16 Stunden an der Schüttelmaschine belassen. Man säuert schwach an, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und entfernt das Lösungsmittel am Umlaufverdampfer. Der Rückstand wird destilliert.

Ausb.: 6,6 g (28 % d.Th.)

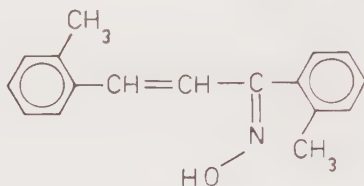
Sdp._{0,1} 143 - 146°, n_D^{20} 1,6236

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ (236,3)

Ber.: C 86,40 H 6,82

Gef.: C 86,55 H 6,90

2'-Methyl-styryl-2''-methylphenyl-ketoxim 60b



2,36 g Keton lieferten 2,0 g Oxim (80 % d.Th.)

Fp.: 118 - 120° (Äthanol/Wasser)

C₁₇H₁₇NO (251,3)

Ber.: C 81,24 H 6,81 N 5,57

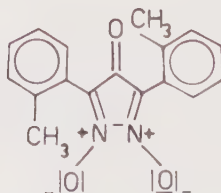
Gef.: C 81,62 H 6,97 N 5,57

¹H-NMR (DMSO-d₆):

2,30 ppm S (CH₃), 6,75 ppm D (H_α), J = 16 Hz;

7,2 - 7,8 ppm (H_{arom.}), 7,8 ppm D (H_β), J = 16 Hz

3-(2'-Methylphenyl)-5-(2'-methylphenyl)-diazacyclopenta-
dienon-N,N'-dioxid 67



Ketoxim 60b bildete mit allen Oxydationsmitteln nur das Ringketon.

2,5 g Oxim ergaben mit Salpetersäure/salpetriger Säure 0,5 g Ringketon (17 % d.Th.).

Fp.: 160 - 162° (Benzol/Aceton)

$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (294,3)

Ber.: C 69,37 H 4,79 N 9,51

Gef.: C 69,63 H 4,70 N 9,51

1H -NMR (Aceton- d_6):

2,42 ppm S (CH_3), 7,5 ppm breites S ($H_{arom.}$)

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1645 cm^{-1} CO, 1360 cm^{-1} NO

3'-Methyl-styryl-3''-methylphenyl-keton 60c

Darstellung analog 60a

Eingesetzte Mengen: 11,8 g 3-Methylbenzaldehyd

13,4 g 3-Methylacetophenon

Ausb.: 5 g (21 % d.Th.)

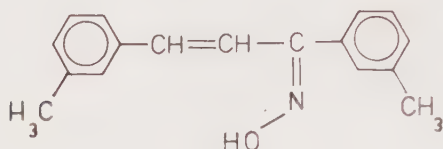
Sdp.: 0,2 190°, n_D^{20} 1,6435

$C_{17}H_{16}O$ (236,3)

Ber.: C 86,40 H 6,82

Gef.: C 85,78 H 6,72

3'-Methyl-styryl-3''-methylphenyl-ketoxim 60d



2,4 g Keton 60c lieferten 2,0 g Oxim (80 % d.Th.).

Fp.: 108 - 110° (Äthanol/Wasser)

C₁₇H₁₇NO (251,3)

Ber.: C 81,24 H 6,81 N 5,57

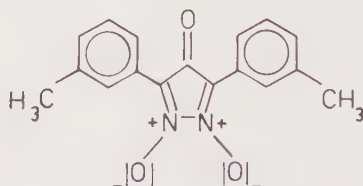
Gef.: C 81,44 H 6,99 N 5,47

¹H-NMR (Aceton-d₆):

2,31 ppm und 2,35 ppm 2 S (CH₃), 6,8 ppm D (H_α), J = 16 Hz;

7,8 ppm D (H_β), J = 16 Hz; 7,3 ppm M (H_{arom.})

3-(3'-Methylphenyl)-5-(3'-methylphenyl-)diazacyclopenta-
dienon-N,N'-dioxid 66b



2,5 g 60d lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure/salpetriger Säure 500 mg (17 % d.Th.) Ringketon.

Fp.: 142 - 145⁰ (Äthanol/Benzol)

C₁₇H₁₄N₂O₃ (294,3)

Ber.: C 69,37 H 4,79 N 9,51

Gef.: C 69,68 H 4,59 N 9,15

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1644 cm⁻¹ CO, 1350 cm⁻¹ NO

¹H-NMR (Aceton-d₆):

2,42 ppm S (CH₃), 7,5 ppm und 8,2 ppm 2 M (H_{arom.})

3-(3'-Methylphenyl)-5-(3'-methylphenyl)-diazacyclopenta-
dienon-N,N'-dioxid-oxim 66a

2,5 g Oxim 60d ergaben durch Behandlung mit Eisessig/Natrium-
nitrit Ringketon und Ringoxim.

präparative dc Trennung:

200 mg Ringketon (Methanol)

400 mg Ringoxim (13 % d.Th. , Aceton/Methanol)

C₁₇H₁₅N₃O₃ (309,3)

Ber.: C 66,01 H 4,88 N 13,58

Gef.: C 65,30 H 4,91 N 13,26

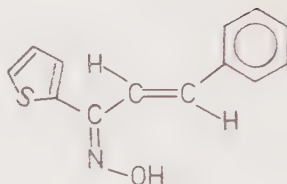
Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm⁻¹ OH (aus Oxim), 1640 - 1560 cm⁻¹ C=N- und
Arom.-Banden, 1010 cm⁻¹ NO

¹H-NMR (DMSO-d₆):

2,40 ppm S (CH₃), 7,4 ppm M (H_{arom.}), 8,1 ppm M (H_{arom.}),
13,80 ppm S (=NOH)

Styryl-thienyl-ketoxim 68a



2,14 g Styryl-thienyl-keton ⁺⁾ wurden nach der Bariumcarbonat-Methode oximiert.

Ausb.: 900 mg (39 % d.Th.) öliges Rohprodukt

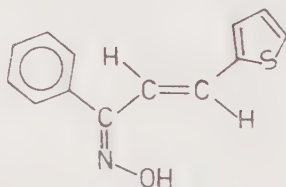
Fp.: 120 - 122° (nach längerem Stehenlassen bei 0°)

C₁₃H₁₁NOS (229,3)

Ber.: C 68,10 H 4,84 N 6,11 S 13,98

Gef.: C 67,78 H 4,72 N 6,16 S 14,37

Thenyliden-acetophenon-oxim 68b



2,14 g Thenyliden-acetophenon ⁺⁺⁾ wurden nach der Bariumcarbonat-Methode oximiert.

Ausb.: 800 mg (35 % d.Th.) öliges Rohprodukt.

⁺⁾ H. Brunswick, Chem.Ber. 19, 2895 (1886)

⁺⁺⁾ E. Grischkewitsch, Chem. Zentralbl. 1912 II, S. 1561

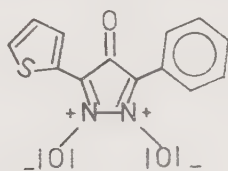
Fp.: 116 - 117° (nach längerem Stehenlassen bei 0°)

C₁₃H₁₁NOS (299,3)

Ber.: C 68,10 H 4,84 N 6,11 S 13,98

Gef.: C 68,37 H 4,53 N 6,21 S 13,90

3-(2-Thienyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 69a



Oxim 68a oder 68b bildeten mit Salpetersäure/salpetriger Säure oder flüssigem Distickstofftetroxid in Äther das identische Ringketon.

2,3 g Oxim lieferten durch Umsetzung mit Salpetersäure/salpetriger Säure ein schmieriges Rohprodukt, welches dc gereinigt wurde.

Ausb.: 200 mg (7 % d.Th.)

Zers.: 178 - 179° (Methanol/Benzol)

Ringketon war nicht analysenrein zu isolieren.

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1675 cm⁻¹, 1653 cm⁻¹ C=O, 1374 cm⁻¹ NO

¹H-NMR (CDCl₃):

7,2 - 8,5 ppm M (H-Thioph., H-Arom.)

3-(2 -Thienyl-)5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid-
oxim 69b

2 g Oxim (68a oder 68b) ergaben durch Umsetzung mit Eisessig/
Natriumnitrit 1,1 g Rohprodukt.

präparative dc Trennung:

320 mg Ringketon (Methanol, schmieriges Rohprodukt)

600 mg Ringoxim (24 % d.Th., Methanol/Aceton)

Fp.: 188 - 190° (Methanol/Aceton)

$C_{13}H_9N_3O_3S$ (287,3)

Ber.: C 54,34 H 3,15 N 14,62 S 11,16

Gef.: C 54,08 H 3,14 N 13,95 S 11,58

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

3200 cm^{-1} OH (aus Oxim), 1605 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} C=N-
und Aromat.-Banden, 1374 cm^{-1} NO, 1015 cm^{-1} NO (aus Oxim)

1H -NMR (DMSO- d_6):

7,2 - 8,9 ppm M ($H_{arom.}$ + H-Thioph.), 13,90 ppm S (OH aus Oxim)

Zersetzung der Diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide

Bestimmung des N-Gehaltes:

100 mg Ringketon werden mit 20 ml 50proz. Schwefelsäure
3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Man überführt nach dem
Abkühlen in einen 50 ml Meßkolben, stellt alkalisch und be-
stimmt den Stickstoff über Ammoniak durch eine Wasserdampf-
destillation nach WAGNER-PARNAS. (Vorlage 10 ml 0,1 n HCl,
Rücktitration mit 0,1 n NaOH). 100 mg 28a binden 4,8 ml
0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 6,7 % entspricht.

Quantitative Erfassung der Benzoesäure nach der Hydrolyse

10,00 mg 28a werden wie oben beschrieben hydrolysiert. Das Hydrolysat wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird in einem 1 l Kolben aufgefangen, mit 50 ml 0,01 n Schwefelsäure versetzt, aufgefüllt und in 1 cm Küvetten die Extinktion bei 230 nm bestimmt. Aus einer Eichgeraden wird der Gehalt an Benzoesäure ermittelt (1 - 10 mg Benzoesäure/l).

$E = 0,540$ (230 nm) entspricht 5,6 mg Benzoesäure in 10 mg 28a (ca. 1 Mol).

100 mg 42a binden nach der Hydrolyse 3,8 ml 0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 5,35 % entspricht.

400 mg 42a werden mit 60 ml 50proz. Schwefelsäure 3 Stunden am Rückfluß hydrolysiert. Nach dem Erkalten wird mit Äther extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und der Ätherrückstand gewogen: 290 mg Naphthoesäure (ca. 1 Mol).

10 mg 3-(4'-Methylphenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid binden nach Hydrolyse wie oben angegeben 4,0 ml 0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 5,6 % entspricht.

10 mg von der gleichen Verbindung werden wie oben beschrieben hydrolysiert und Benzoesäure quantitativ durch UV-Messung bestimmt.

$E = 0,42$ (230 nm), was 4,6 mg Benzoesäure in 10 mg entspricht (ca. 1 Mol).

100 mg 3-(4'-Methoxyphenyl)-5-phenyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid binden nach Hydrolyse 3,5 ml 0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 4,85 % entspricht.

10 mg von der gleichen Verbindung ergeben durch quantitative UV-Messung: $E = 0,44$ (230 nm), was 4,6 mg Benzoesäure in 10 mg entspricht (ca. 1 Mol).

100 mg 63a binden nach Hydrolyse 3,0 ml 0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 3,81 % entspricht.

10 mg 63a ergeben durch quantitative UV-Messung: $E = 0,39$ (230 nm), was 4,2 mg Benzoesäure in 10 mg entspricht (ca. 1 Mol).

100 mg 61a binden nach Hydrolyse 4,3 ml 0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 5,95 % entspricht.

311 mg 61a werden hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wird nach dem Trocknen gewogen:

175 mg p-Nitro-benzoesäure (ca. 1 Mol). In einem zweiten Ansatz wurde 0,04 Mol Benzoesäure durch Wasserdampfdestillation und UV-Messung bestimmt.

100 mg 65a binden nach Hydrolyse 4,9 ml 0,1 n HCl, was einem N-Gehalt von 6,85 % entspricht.

500 mg 65a werden nach Hydrolyse quantitativ sublimiert.

Das Sublimat wird gewogen: 248 mg Terephthalsäure (ca. 1 Mol)

Einwirkung von N_2O_3 -haltiger Salpetersäure oder flüssigem

Distickstofftetroxid auf Dibenzylketon

1,37 g Dibenzylketon werden in 20 ml Äther gelöst und mit 1,5 g eisgekühlter N_2O_3 -haltiger Salpetersäure oder 1,5 g flüssigem Distickstofftetroxid langsam vermischt. Anschließend gießt man den Ansatz auf Eis und extrahiert mit Methylenchlorid.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert der ölige Rückstand bei 0° allmählich aus.

Ausb.: 500 mg (17 % d.Th.) = 4,4'-Dinitro-dibenzylketon

Fp.: 100° (Äthanol)

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)

Ber.: C 59,99 H 4,03 N 9,33

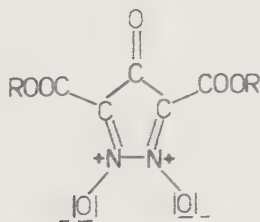
Gef.: C 60,51 H 4,21 N 9,76

Charakt. IR-Banden:

1700 cm^{-1} CO, 1525 cm^{-1} NO₂, 1345 cm^{-1} NO₂

Umsetzung von Acetondicarbonsäureestern mit N₂O₃-haltiger

Salpetersäure



10,0 g Acetondicarbonsäureester werden unter Rühren tropfenweise zu 15 g gekühlter N₂O₃-haltiger Salpetersäure zugesetzt. Die Reaktion verläuft unter stürmischer NO-Entwicklung. Es wird dann kurz weitergerührt und anschließend das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Beim Methyl- und Äthylester bilden sich nach einiger Zeit gelbe Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert werden können. Bei der Um-

setzung des Isopropyl-, n-Propyl- und Isobutylesters wird die in Eiswasser gegossene ölige Masse mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther anschließend abgedampft. Der gelbe ölige Rückstand kristallisiert bei 0°, beim Isobutyl- und Isopropylester innerhalb 24 Stunden aus. Das Reaktionsprodukt des Propylesters ist ein Öl und kann aus dem Reaktionsgemisch destilliert werden.

3,5-Di-(methoxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 72a

Ausb.: 2,5 g (19 % d.Th.)

Fp.: 180 - 181° (Äthanol/Wasser)

$C_7H_6N_2O_7$ (230,1)

Ber.: C 36,53 H 2,62 N 12,17

Gef.: C 35,77 H 2,63 N 12,20

Charakt. IR-Banden (KBr):

1735 cm^{-1} CO (Ester), 1640 cm^{-1} CO (Ring), 1665 cm^{-1} C=N,
1230 cm^{-1} NO

1H -NMR (Aceton- d_6): 3,95 ppm S (CH_3)

3,5-Di-(äthoxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 72b

Ausb.: 2,2 g (17 % d.Th.)

Fp.: 115 - 117° (Äthanol)

$C_9H_{10}N_2O_7$ (258,2)

Ber.: C 41,86 H 3,90 N 10,84

Gef.: C 41,45 H 4,04 N 10,36

Charakt. IR-Banden (KBr):

1720 cm^{-1} CO, 1668 cm^{-1} CO, 1200 cm^{-1} NO

^1H -NMR (Aceton- d_6):

1,42 ppm Tr (CH_3), 4,45 ppm Qu (CH_2)

3,5-Di-(isopropyloxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid 72c

Ausb.: 1,8 g (15 % d.Th.)

Fp.: 99 - 101° (Äthanol)

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ (286,2)

Ber.: C 46,15 H 4,92 N 9,78

Gef.: C 46,79 H 4,91 N 9,67

Charakt. IR-Banden (KBr):

1740 cm^{-1} CO, 1655 cm^{-1} CO, 1670 cm^{-1} C=N, 1230 cm^{-1} NO

^1H -NMR (Aceton- d_6):

1,42 ppm D (CH_3 -Isoprop.), 5,36 ppm Sext. (CH-Isoprop.)

3,5-Di-(n-propyloxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-

dioxid 72d

Ausb.: 3 g (24 % d.Th.)

Sdp._{0,2} 135°

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ (286,2)

Ber.: C 46,15 H 4,92 N 9,78

Gef.: C 46,41 H 5,28 N 10,54

Charakt. IR-Banden (KBr):

1758 cm^{-1} CO (Ester), 1630 cm^{-1} CO (Ring), 1210 cm^{-1} NO

^1H -NMR (CCl_4):

1,00 ppm Sext. (CH_3), 1,78 ppm M ($-\text{CH}_2-$), 4,33 ppm M ($-\text{CH}_2\text{O}-$)

3,5-Di-(isobutyloxycarbonyl)-diazacyclopentadienon-N,N'-
dioxid 72e

Ausb.: 1 g (8 % d.Th.)

Fp.: 106 - 108° (Äthanol/Aceton)

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$ (314,3)

Ber.: C 49,68 H 5,77 N 8,91

Gef.: C 49,21 H 5,82 N 8,90

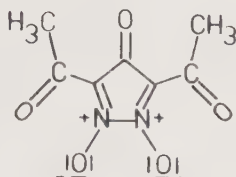
Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1740 cm^{-1} CO (Ester), 1655 cm^{-1} CO (Ring), 1225 cm^{-1} NO

^1H -NMR (CDCl_3):

1,00 ppm S (CH_3), 2,10 ppm M ($-\text{CH}-$), 4,18 ppm D ($-\text{CH}_2-$)

3,5-Diacetyl-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxid 74



2,5 g Bis-acetyl-aceton ³⁸⁾ werden in 20 ml trockenem Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 3 g flüssigem Distickstofftetroxid tropfenweise versetzt. Die gebildeten gelben Kristalle werden abfiltriert und aus Aceton und Äthanol umkristallisiert.

Ausb.: 2 g (74 % d.Th.)

Fp.: 172 - 174° (Aceton)

C₇H₆N₂O₅ (198,1)

Ber.: C 42,44 H 3,06 N 14,14

Gef.: C 42,02 H 2,95 N 14,01

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1710 cm⁻¹ CO (aus Acetyl-), 1660 cm⁻¹ CO (Ring),
1630 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO-d₆): 2,60 ppm S (CH₃)

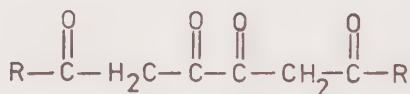
Zersetzung der 3,5-Dicarboxy-diazacyclopentadienon-N,N'-dioxide

Bei der vorsichtigen, thermischen, trockenen Zersetzung dieser Ringketone lassen sich Blausäure (Benzidin/Kupferacetat-Probe) und nitrose Gase (in Wasser geleitet als Nitrit bestimmt) nachweisen.

500 mg Ringketon werden mit 1 g Ammoniumchlorid in 20 ml Äthanol 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat wird Aceton gaschromatographisch (GC-Gerät: F₆-Perkin-Elmer Fraktometer 116 E; Säule: Polyäthylenglykol; Trägergas: Helium; T = 70°) und als Oxim nachgewiesen.

500 mg Ringketon liefern mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 20 ml Äthanol nach 2stdg. Erhitzen am Rückfluß Acetonoxim.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Oxalyl-di-
acetophenone 40)



In 50 ml absolutem Äther werden 4 g Natrium in feinen Scheiben oder als Draht eingetragen und dann 4 ccm absol. Äthanol langsam zugetropft. Man läßt einige Stunden stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, kühlt dann mit Eis-Kochsalz-Mischung und gibt 10 g Acetophenon hinzu. Anschließend läßt man ein Gemisch aus 10 g Acetophenon und 12 g Oxalsäurediäthylester innerhalb 1/2 Std. zutropfen. Nach einiger Zeit beginnt sich die Natriumverbindung des Ketons abzuscheiden. Die Masse bleibt dann zwei Tage unbedeckt stehen. Der rotgelbe sandige Rückstand wird in Eiswasser suspendiert und mit verd. Salzsäure schwach angesäuert. Man erhitzt den Nie-

derschlag kurze Zeit auf dem Wasserbad, saugt ab und wäscht mit Wasser und etwas Alkohol. Das Rohprodukt wird aus Chloroform oder Benzol umkristallisiert.

Oxalyl-diacetophenon 75a ⁴⁰⁾

Eingesetzte Mengen: 20 g Acetophenon

12 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 12 g (41 % d.Th.)

Fp.: 180 - 182° (Chloroform)

$C_{18}H_{14}O_4$ (294,3)

Ber.: C 73,46 H 4,79

Gef.: C 73,74 H 4,93

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1600 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1255 cm^{-1} , 1218 cm^{-1} ,
765 cm^{-1}

Oxalyl-di-4'-methylacetophenon 75b

Eingesetzte Mengen: 26 g 4-Methylacetophenon

12 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 10 g (31 % d.Th.)

Fp.: 175 - 177° (Chloroform)

$C_{20}H_{18}O_4$ (322,4)

Ber.: C 74,51 H 5,62

Gef.: C 74,09 H 5,85

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1600 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1235 cm^{-1}

^1H -NMR (Aceton- d_6):

2,20 ppm S (CH_3), 7,30 ppm D ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 7,90 ppm D

($\text{H}_{\text{arom.}}$)

Oxalyl-di-2'-methylacetophenon 75c

Eingesetzte Mengen: 27 g 2-Methylacetophenon

12 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 10 g (31 % d.Th.)

Fp.: 118 - 120° (Chloroform)

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322,4)

Ber.: C 74,51 H 5,62

Gef.: C 74,41 H 5,53

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1600 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1375 cm^{-1}

^1H -NMR (CDCl_3):

2,51 ppm S (CH_3), 6,9 ppm S (HC=), 7,3 ppm M ($\text{H}_{\text{arom.}}$),

7,7 ppm ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 14,90 ppm S (OH-Enol)

Oxalyl-di-4'-chloracetophenon 75d

Eingesetzte Mengen: 15,4 g 4-Chloracetophenon

6,0 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 10 g (61 % d.Th.)

Fp.: 180 - 182° (Chloroform)

$C_{18}H_{12}Cl_2O_4$ (363,2)

Ber.: C 59,52 H 3,33

Gef.: C 59,07 H 3,41

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1590 cm^{-1} - 1535 cm^{-1} CO- und Aromat.-Banden,

1230 cm^{-1} , 799 cm^{-1}

Oxalyl-di-4^l-methoxyacetophenon 75e

Eingesetzte Mengen: 30 g 4-Methoxyacetophenon

12 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 15 g (42 % d.Th.)

Fp.: 198 - 200° (Chloroform)

$C_{20}H_{18}O_6$ (354,4)

Ber.: C 67,70 H 5,12

Gef.: C 68,02 H 5,23

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1600 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1385 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$):

3,85 ppm S (CH_3O-), 7,00 ppm D ($H_{arom.}$), 6,90 ppm S ($HC=$),

8,05 ppm D ($H_{arom.}$), 14,90 ppm S (OH-Enol)

Oxalyl-diacetothiophen 75f

Eingesetzte Mengen: 12,6 g Acetothiophen
6,0 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 3 g (22 % d.Th.)

$C_{14}H_{10}O_4S_2$ (306,4)

Ber.: C 54,88 H 3,29 S 20,93

Gef.: C 53,99 H 3,27 S 20,11

Fp.: 170 - 172° (Chloroform)

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1575 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 790 cm^{-1}

Oxalyl-di-4'-fluoracetophenon 75g

Eingesetzte Mengen: 27 g 4-Fluoracetophenon
12 g Oxalsäurediäthylester

Ausbeute: 15 g (45 % d.Th.)

Fp.: 200° (Chloroform)

$C_{18}H_{12}F_2O_4$ (330,3)

Ber.: C 65,45 H 3,66

Gef.: C 65,23 H 4,12

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1595 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 780 cm^{-1}

Oxalyl-di-4^l-bromacetophenon 75h

Eingesetzte Mengen: 19,9 g 4-Bromacetophenon
6,0 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 5 g (22 % d.Th.)

$C_{18}H_{12}Br_2O_4$ (452,1)

Ber.: C 47,82 H 2,67

Gef.: C 48,14 H 2,72

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1590 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

Oxalyl-diaceton 76a

Diese Verbindung wurde nach CLAISEN/STYLOS ⁺) aus 0,2 Mol Aceton und 0,1 Mol Oxalsäurediäthylester gewonnen.

Ausb.: 15 g (88 % d.Th.)

Fp.: 120° (Äthanol)

Decan-3,5,6,8-tetron 76b

Diese Verbindung wurde nach DIELS/SIELISCH/MÜLLER ⁺⁺) aus 0,2 Mol Methyläthylketon und 0,1 Mol Oxalsäurediäthylester gewonnen.

Ausb.: 10 g (51 % d.Th.)

Fp.: $75 - 76^{\circ}$ (Methanol)

⁺) L. Claisen, N. Stylos, Chem. Ber. 21, 1141 (1888)
⁺⁺) O. Diels, J. Sielich, E. Müller, Chem. Ber. 39, 1331 (1906)

1,6-Bis(2-methyl-1,4-dioxacyclohexyl-2)-1,3,4,6-tetraoxo-
hexan 76c

Darstellung analog Oxalyl-diacetophenon.

Eingesetzte Mengen: 12 g 2-Methyl-2-acetyl-dioxan
6 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 5 g (30 % d.Th.)

Fp.: 175° (Äthanol)

C₁₆H₂₂O₈ (342,3)

Ber.: C 56,13 H 6,47

Gef.: C 55,82 H 6,34

¹H-NMR (CDCl₃):

1,10 ppm S (CH₃), 3,59 ppm und 4,20 ppm Zentren eines
AB-Systems (O-CH₂-CH₂-O), J = 12 Hz; 4,80 ppm Qu (-CH₂-),
6,60 ppm S (HC=), 14,80 ppm S (Enol-OH)

2,9-Dimethyl-decan-3,5,6,8-tetron 76f

Eingesetzte Mengen: 10 g Pinakolon

6 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 5,0 g (39 % d.Th.)

Fp.: 120 - 122° (Äthanol)

C₁₄H₂₂O₄ (254,3)

Ber.: C 66,12 H 8,72

Gef.: C 65,81 H 8,11

¹H-NMR (CDCl₃):

1,24 ppm S (CH₃), 6,68 ppm S (HC=), 14,80 ppm S (OH-Enol)

1,6-Di(cyclopropyl)-1,3,4,6-tetraoxo-hexan 76d

Eingesetzte Mengen: 4,2 g Cyclopropyl-methylketon

6 g Oxalsäurediäthylester

Ausb.: 2,5 g Rohprodukt

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,0 - 2,4 ppm M (-CH-aliphath.), 6,50 ppm S (HC=),

12,02 ppm S (OH-Enol)

1,6-Di(1-cyclohexenyl)-1,3,4,6-tetraoxo-hexan 76e

Eingesetzte Mengen: 6,2 g Cyclohexenyl-methylketon

6,0 g Oxalsäurediäthylester

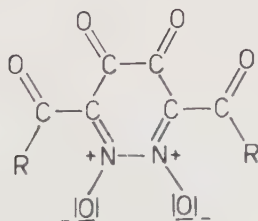
Ausb.: 2,0 g Rohprodukt

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,1 - 2,2 ppm M (-CH-aliphath.), 6,80 ppm S (CH=)

Darstellung der 3,6-disubstituierten 4,5-Dioxo-4,5-

dihydropyridazine



15 g fein gepulvertes Tetraketon werden in 200 ml Äther suspendiert. In Abständen von einigen Minuten werden in

mehreren Portionen 15 g flüssiges Distickstofftetroxid unter Eiskühlung zugegeben. Nach ca. 30 Minuten soll die Reaktion beendet sein. Die gebildete Verbindung wird abfiltriert und mit Filtrierpapier getrocknet. Hierbei ist Vorsicht geboten, da die Substanzen leicht explosiv sind. Zum Reinigen der Kristalle löst man sie in Aceton und gibt etwas Äther hinzu. Durch mehrstündiges Stehenlassen bei 0° kristallisieren rot bis gelb gefärbte Substanzen aus.

3,6-Dibenzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 77

Eingesetzte Mengen: 15 g Oxalyl-diacetophenon
15 g flüssiges Distickstofftetroxid

Ausb.: 11 g (65 % d.Th.)

Fp.: 108° (Aceton)

$C_{18}H_{10}N_2O_6$ (350,3)

Ber.: C 61,72 H 2,88 N 8,00

Gef.: C 61,53 H 3,11 N 8,03

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1705 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} ,
1446 cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6):

7,80 ppm M (3 $H_{arom.}$), 8,20 ppm M (2 $H_{arom.}$)

3,6-Di(4'-methylbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 78

Eingesetzte Mengen: 16 g Oxalyl-di-4-methylacetophenon

15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 9 g (48 % d.Th.)

Fp.: 104 - 106° (Aceton)

$C_{20}H_{14}N_2O_6$ (378,3)

Ber.: C 63,49 H 3,72 N 7,40

Gef.: C 63,25 H 3,87 N 7,29

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1705 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} , 1295 cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6):

2,53 ppm S (CH_3), 7,48 ppm D ($H_{arom.}$), 8,12 ppm D ($H_{arom.}$)

3,6-Di(4'-methoxybenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 79

Eingesetzte Mengen: 17,7 g Oxalyl-di-4-methoxyacetophenon

15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 11 g (55 % d.Th.)

Fp.: 120 - 122° (Aceton)

$C_{20}H_{14}N_2O_8$ (410,3)

Ber.: C 58,54 H 3,43 N 6,82

Gef.: C 58,51 H 3,34 N 6,70

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1710 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} ,
1220 cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6):

3,98 ppm S (OCH_3), 7,18 ppm M ($H_{arom.}$), 8,19 ppm M ($H_{arom.}$)

3,6-Di(2'-methylbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 80

Eingesetzte Mengen: 16 g Oxalyl-di-2-methylacetophenon
15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 8,5 g (45 % d.Th.)

Fp.: 93 - 95° (Aceton)

$C_{20}H_{14}N_2O_6$ (378,3)

Ber.: C 63,49 H 3,27 N 7,40

Gef.: C 63,18 H 3,52 N 7,40

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1710 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} ,
960 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$ /Acetonitril- d_3):

2,68 ppm S (CH_3), 7,50 ppm M ($H_{arom.}$), 7,99 ppm M ($H_{arom.}$)

3,6-Di(4'-fluorbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 81

Eingesetzte Mengen: 16 g Oxalyl-di-4-fluoracetophenon
15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 8,1 g (42 % d.Th.)

Fp.: 116 - 118° (Aceton)

$C_{18}H_8F_2N_2O_6$ (386,3)

Ber.: C 55,97 H 2,08 N 7,25

Gef.: C 55,78 H 2,30 N 7,20

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1705 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1215 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6):

7,85 ppm Tr ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 8,30 ppm Qu ($\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (Aceton- d_6):

100,34 ppm S (F p-ständig), CF_3COOH als äußerer Standard

3,6-Di(4'-chlorbenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 82

Eingesetzte Mengen: 16 g Oxalyl-di-4-chloracetophenon

15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 7,2 g (38 % d.Th.)

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (419,2)

Ber.: C 51,57 H 1,92 N 6,68

Gef.: C 51,30 H 1,99 N 6,63

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1710 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} , 1615 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6):

7,80 ppm D ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 8,30 ppm D ($\text{H}_{\text{arom.}}$)

3,6-Di(4'-brombenzoyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 83

Eingesetzte Mengen: 22 g Oxalyl-di-4-bromacetophenon

15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 11,4 g (45 % d.Th.)

Fp.: $137 - 139^\circ$ (Chloroform)

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (508,1)

Ber.: C 42,55 H 1,58 N 5,51

Gef.: C 42,74 H 1,73 N 5,46

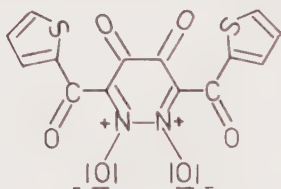
Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1715 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 1215 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6):

7,90 ppm D ($\text{H}_{\text{arom.}}$), 8,20 ppm D ($\text{H}_{\text{arom.}}$)

3,6-Diacetothiophenyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 84



Eingesetzte Mengen: 13,5 g Oxalyl-di-acetothiophen

15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 6,5 g (36 % d.Th.)

Fp.: 110 - 112° (Aceton)

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (362,4)

Ber.: C 46,40 H 1,66 N 7,73 S 17,69

Gef.: C 46,15 H 1,63 N 7,44 S 17,20

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1700 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 750 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6):

7,3 ppm M (H-Thioph.), 8,30 ppm M (H-Thioph.)

3,6-Diacetyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 85

Eingesetzte Mengen: 8,5 g Oxalyl-diaceton
7 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 4,0 g (36 % d.Th.)

Fp.: 95 - 96° (Aceton)

$C_8H_6N_2O_6$ (226,1)

Ber.: C 42,48 H 2,67 N 12,38

Gef.: C 42,48 H 2,60 N 12,03

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1740 cm^{-1} , 1695 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1280 cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6):

2,62 ppm S (CH_3)

3,6-Dipropionyl-4,5-dioxo-4,5-dihydropyridazin 86

Eingesetzte Mengen: 9,9 g Decan-3,5,6,8-tetron
7,0 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 6,1 g (48 % d.Th.)

$C_{10}H_{10}N_2O_6$ (254,2)

Ber.: C 47,25 H 3,96 N 11,02

Gef.: C 47,25 H 3,94 N 10,65

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1725 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 1095 cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6):

1,10 ppm M (CH_3), 2,90 ppm M ($-CH_2-$)

3,6-Di(1,4-dioxacyclohexyl-2-methyl-2-carbonyl)-4,5-dioxo-
4,5-dihydropyridazin 87

Eingesetzte Mengen: 17 g Tetraketon 76c
15 g Distickstofftetroxid

Ausb.: 4,9 g (25 % d.Th.)

$C_{16}H_{18}N_2O_{10}$ (398,2)

Ber.: C 48,24 H 4,55 N 7,03

Gef.: C 47,95 H 4,62 N 7,01

Charakt. IR-Banden (KBr-Tabl.):

1725 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} ,
 1160 cm^{-1} , 1020 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6):

1,12 ppm S (CH_3), 3,70 ppm D und 4,30 ppm D ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$),
 $J = 12\text{ Hz}$; 4,82 ppm Qu ($-\text{CH}_2-$)

Einwirkung von Salpetersäure auf Oxalyl-diacetophenon 42)

5 g feingeriebenes Oxalyl-diacetophenon werden mit 25 - 30 g Salpetersäure (Vol. Gew. 1,4) erwärmt. Nach ca. 1/2 Stunde wird abgekühlt, versetzt mit Wasser und löst das ausgeschiedene Öl in Methanol. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei RT scheiden sich allmählich rhomboedrische farblose Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 500 mg Reinsubstanz (11 % d.Th.).

Fp.: 86° (Äthanol)

$C_{16}H_{10}N_2O_4$ (294,3)

Ber.: C 65,31 H 3,40 N 9,52

Gef.: C 65,02 H 3,19 N 9,58

Charakt. IR-Banden (KBr):

1771 cm^{-1} , 1669 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} ,
1000 cm^{-1}

Diese Substanz stimmt im IR-Spektrum sowie im Schmelzpunkt und
Mischschmelzpunkt mit Dibenzoyl-furoxan überein.

Quantitative Bestimmung der Benzoesäure nach Hydrolyse von 77

10 mg 77 werden mit 20 ml 50 % Schwefelsäure 2 Stunden am
Rückfluß erhitzt. Man unterwirft einer Wasserdampfdestilla-
tion und bestimmt im Destillat die Benzoesäure UV-photo-
metrisch.

E = 0,64 (230 nm), was einem Gehalt von 6,9 mg Benzoesäure
entspricht (2 Mol).

Isomerisierung α , β -ungesättigter Aldoxime

1.) ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung

150 - 200 mg (Z)-Thienyl-acrolein-oxim werden in 1 ml
DMSO- d_6 gelöst, auf 40° thermostatisiert und mit 0,05 ml
Trifluoressigsäure versetzt. Eine Registrierung von ^1H -NMR-
Spektren nach 5, 30, 60, 180, 200, 210 und 220 min zeigt,
daß das Gleichgewicht nach ca. 220 min erreicht ist (Abb. 41).

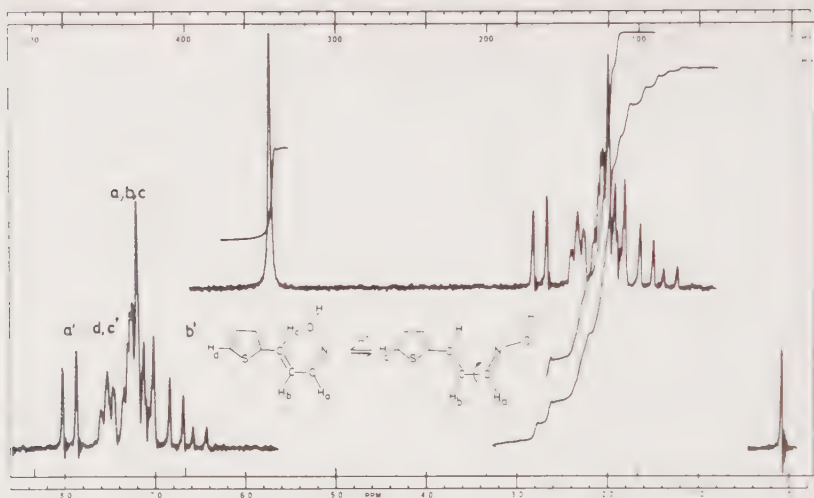


Abb. 41 : ^1H -NMR-Spektrum von (E)- und (Z)-Thienyl-acrolein-oxim im Gleichgewicht (DMSO- d_6 , Trifluoressigsäure-Katalyse)

200 mg (Z)-Furyl-acrolein-oxim werden wie oben beschrieben isomerisiert. Eine Gleichgewichtseinstellung ist nach ca. 2 Stunden ^1H -NMR-spektroskopisch festzustellen (Abb. 42).

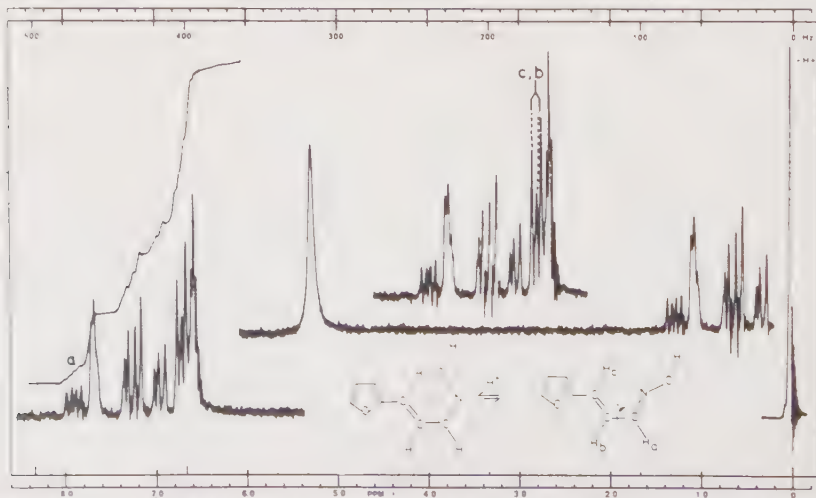


Abb. 42 : ^1H -NMR-Spektrum von (E)- und (Z)-Furyl-acrolein-oxim im Gleichgewicht (DMSO- d_6 , Trifluoressigsäure-

2.) UV-spektroskopische Untersuchung der Isomerisierung

Die zeitabhängige Extinktionsänderung in den Maxima einiger Zimtaldoxime ¹⁴⁾ sowie 2-Thienyl-acrolein-oxim ⁺) wurde zur direkten quantitativen Auswertung benutzt.

Die α, β -ungesättigten Aldoxime (4a-e, 6) werden in analy-senreinem Methanol gelöst (10^{-4} molar) und auf 40° thermosta-tisiert. Nach Ermittlung der spez. Extinktion ($E_1^{1\%}$) für die beiden Maxima wird durch Zusatz von 10 μ l Trifluoressig-säure aus der Extinktion der Isomere die Konzentration beider Formen für den gegebenen Zeitpunkt errechnet. Für die Isomere ergeben sich nach dem unten stehenden Ansatz im Konzentrations-Zeit-Diagramm zwei Kurven (E)- und (Z)-Form, die nach ca. 50 - 90 min in die Abszisse übergehen.

Isomerisierung von (Z)-Zimtaldoxim:

$$E_{285} = 214 \times C(E) + 168 \times C(Z)$$

$$E_{289,5} = 200 \times C(E) + 170 \times C(Z)$$

$$\begin{array}{l} E_1^{1\%} \quad (285 \text{ nm}): 214, (E)\text{-Isomer}; 168, (Z)\text{-Isomer} \\ \quad \quad \quad (289,5 \text{ nm}): 200, \quad \quad \quad ; 170, \quad \quad \quad \end{array}$$

4-Chlor-zimtaldoxim:

$$\begin{array}{l} E_1^{1\%} \quad (289 \text{ nm}) : 200, (E)\text{-Isomer}; 161, (Z)\text{-Isomer} \\ \quad \quad \quad (293 \text{ nm}) : 191, \quad \quad \quad ; 159, \quad \quad \quad \end{array}$$

4-Brom-zimtaldoxim:

$$\begin{array}{l} E_1^{1\%} \quad (290 \text{ nm}) : 159 (E)\text{-Isomer}; 128, (Z)\text{-Isomer} \\ \quad \quad \quad (294 \text{ nm}) : 152, \quad \quad \quad ; 129, \quad \quad \quad \end{array}$$

+) Eine UV-spektroskopische Untersuchung der Isomerisierung von 2-Furyl-acrolein-oxim konnte unter Trifluoressigsäure-Katalyse nicht durchgeführt werden.

4-Methyl-zimtaldoxim:

E $\frac{1\%}{1\text{cm}}$ (289 nm): 221, (E)-Isomer; 182, (Z)-Isomer
 " (293 nm): 208, " ; 177, "

4-Methoxy-zimtaldoxim:

E $\frac{1\%}{1\text{cm}}$ (297 nm): 187, (E)-Isomer; 167, (Z)-Isomer
 " (303 nm): 173, " ; 164, "

2-Thienyl-acrolein-oxim:

E $\frac{1\%}{1\text{cm}}$ (307 nm): 182, (E)-Isomer; 169, (Z)-Isomer
 " (314,5nm): 176, " ; 174, "

Isomerisiertes Oxim	$k = \frac{C_E}{C_Z}$	Gleichgewichtseinstellung nach min
(Z)-Zimtaldoxim	1,8	90
(Z)-4-Chlor-zimtaldoxim	4,1	80
(Z)-4-Brom-zimtaldoxim	2,05	90
(Z)-4-Methyl-zimtaldoxim	2,0	70
(Z)-4-Methoxy-zimtaldoxim	2,1	70
(Z)-Thienyl-acrolein-oxim	1,25	50

Tab. 13 : Gleichgewichtskonstante k und Gleichgewichtseinstellung in min einiger α,β -ungesättigter Aldoxime

Rechenansatz (Gleichung mit zwei Unbekannten) zur
graphischen Darstellung der Isomerisierung von (Z)-2-
Thienyl-acrolein-oxim:

$$E_{307} = 182 \times C(E) + 169 \times C(Z)$$

$$E_{314,5} = 176 \times C(E) + 174 \times C(Z)$$

Literatur-Verzeichnis

- 1) H. Kropf, R. Lambeck, Liebigs Ann.Chem. 700, 18 (1966)
- 2) L. Horner, L. Hockenberger, W. Kirmse, Chem.Ber. 94, 290 (1961)
- 3) G. Just, K. Dahl, Tetrahedron (London) 24, 5251 (1968)
- 4) G. Ponzio, Gazz.chim.ital. 66, 479 (1936)
- 5) C. Harries, H. Tietz, Liebigs Ann.Chem. 330, 237 (1904)
- 6) B. Unterhalt, Tetrahedron Letters 15, 1841 (1968)
- 7) J.P. Freeman, D.L. Surbey, Tetrahedron Letters 49, 4917 (1967)
- 8) B. Unterhalt, Arch. Pharm. 300, 822 (1967)
- 9) J.E. Blackwood u. Mitarbeiter, J.Amer.chem.Soc. 90, 509 (1968)
- 10) A.J. Vogel, Textbook of Pract.Org.Chem. 3rd Ed. London, S. 719
- 11) B. Unterhalt, L.Böschemeyer, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 147, 153 (1971)
- 12) G.M. Zvilichovsky, L.M. Heller, Journal of Methods in Synth.Org.Chemistry 10, 563 (1972)
- 13) H. Goldschmidt, E. Zanolli, Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 2573 (1892)
- 14) B. Unterhalt, Arch. Pharm. 303, 660 (1970)
- 15) B. Unterhalt, Arch. Pharm. 299, 274 (1966)
- 16) B. Unterhalt, Habilitations-Schrift Marburg/L. 1968
- 17) P.J. Orensky, W.D. Closson, Tetrahedron Letters 1967, 3629
- 18) N.E. Boyer, G.H. Czerniak, H.S. Gutowsky, H.R. Snyder, J.Amer.chem.Soc. 77, 4238 (1955)
- 19) R.J. Gaughan, J.P. Picard, J.R. Kaufmann, J.Amer.chem.Soc. 76, 2233 (1954)

- 20) R.H. Wiley, B.J. Wakefield, J.org.Chem. 25, 550 (1960)
- 21) J.T. Edward, P.H. Tremain, Canad. J.Chem. 49, 3438 (1971)
- 22) Th. Wieland, D. Grimm, Chem.Ber. 96, 275 (1963)
- 23) R. Scholl, Liebigs Ann.Chem. 338, 1 ff (1905)
- 24) B. Unterhalt, Arch. Pharm. 301, 573 (1968)
- 25) G.S.Shchegoleva u. V.A. Barkhas, Jzv.Sib.Otd.Akad. Nauk SSSR, Ser.-Khim Nauk, 1971, 123, 126, cit. nach Chem. Inform. 1972, 32 - 281 + 282, Verlag Chemie Weinheim bzw. C.A. 77, 48, 316 (1972)
- 26) N.G. Ivanova, V.A. Barchaš u. N.N. Vorožcov, Ž. obsč. Chim. 39, 1347 (1969)
- 27) H.J. Rheinhold, Dissertation Marburg/L. 1974
- 28) R. Neidlein, K. Seel, Arch. Pharm. 304, 834 (1971)
- 29) R. Sorge, Chem.Ber. 35, 1068 (1902)
- 30) C. Weygand, Liebigs Ann.Chem. 459, 115 (1927)
- 31) H. Kauffmann, Chem.Ber. 54, 800 (1921)
- 32) R. Walter, W. Rätze, J.prakt.Chem. (2), 65, 280 (1902)
- 33) W. Dilthey, J.prakt.Chem (2), 101, 199 (1920)
- 34) J.S. Mac Lean, S.T. Widdows, J.chem.Soc. 105, 2171 (1914)
- 35) V. Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 203 (1895)
- 36) W. Manchot, P. Krische, Liebigs Ann.Chem. 337, 176 (1904)
- 37) P. Henry, H.v. Pechmann, Chem.Ber. 26, 997 (1893)
- 38) A. Feist, Chem.Ber. 28, 1819 (1895)
- 39) E. Virgin, Dissertation Uppsala 1914
- 40) P.F. Schmidt, Chem. Ber. 28, 1206 (1895)
- 41) M. Lipsicas, M. Bloom, B.H. Muller, J.chem.physics 34, 1813 (1961)
- 42) O.Widmark, E. Virgin, Chem.Ber. 42, 2794 (1909)
- 43) J.H. Boyer, U. Toggweiler, G.A. Stoner, J.Amer. chem.Soc. 79, 1748 (1957)
- 44) H.R. Snyder, N.E. Boyer, J.Amer.chem.Soc.77, 4233 (1955)
- 45) J. Schmidt u. J. Söll, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 2455 (1907)



Lebenslauf

Am 18. Januar 1943 wurde ich als erstes Kind des Apothekers und Chemikers Dr. Julius Pindur und seiner Ehefrau Margard, geborene Matschak, in Bad Darkau / Sudetenland geboren.

Nach der Austreibung besuchte ich die Volksschule in Romrod Kreis Alsfeld und anschließend das Realgymnasium in Alsfeld/Oberhessen. Durch den Umzug meiner Eltern nach Frankfurt/M wechselte ich in das Justus-Liebig-Gymnasium / Darmstadt, wo ich am 17. Febr. 1964 die Reifeprüfung bestand.

Meine zweijährige Praktikantenzeit in der Kaiser-Apotheke in Frankfurt/M schloß ich am 15. April 1966 in Wiesbaden mit der Pharmazeutischen Vorprüfung ab. Von Mai 1966 bis Februar 1967 studierte ich in Ermangelung eines Pharmazeutischen Arbeitsplatzes an der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt/M 2 Semester Biologie.

Im Sommersemester 1967 begann ich mit dem Pharmaziestudium am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, das ich am 8. April 1970 mit der Pharmazeutischen Staatsprüfung abschloß.

Nach einer 1jährigen Praktikantenzeit im Staatlich-Chemischen Untersuchungsamt Wiesbaden absolvierte ich ein Praktikum für Fortgeschrittene sowie ein Praktikum in Lebensmittelchemie.

Am 16. November 1971 bestand ich die Staatsprüfung als Lebensmittelchemiker am hiesigen Institut.

Hier arbeitete ich seit Dezember 1971 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. B. Unterhalt an der vorliegenden Dissertation.

Seit dem 1. Februar 1972 bin ich wissenschaftlicher Angestellter.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Büsing, Dimroth, Ebel, Haake, Hartke, Kating, Kriegelstein, List, Otto, Nultsch, Schmid, Schmitz, Seitz, Stamm, Unterhalt, Valcher und Wichtl.



